1928 No. 6 u. 7

JOURNAL

FÜR

PRAKTISCHE

CHEMIE

GEGRÜNDET VON OTTO LINNÉ ERDMANN
FORTGESETZT VON HERMANN KOLBE UND E. v. MEYER

HERAUSGEGEBEN VON

J. BREDT, A. DARAPSKY, K. ELBS
O. FISCHER, F. FOERSTER, B. RASSOW

GESCHÄFTSFÜHRENDER HERAUSGEBER
Prof. Dr. B. RASSOW, LEIPZIG

NEUE FOLGE, BAND 120

SECHSTES UND SIEBENTES HEFT

LEIPZIG
VERLAG VON JOHANN AMBROSIUS BARTH
SALOMONSTRASSE 18b

Bestellungen auf das „Journal" werden von allen Buchhandlungen und von der Verlagsbuchhandlung angenommen. Der Abonnementspreis beträgt pro Band im In- und Auslande Rm. 15.— zuzügl. Porto bei direkter Zusendung für das Inland Rm. —.80, für das Ausland Rm. 1.—

Inhalt

Seite

Mitteilung aus dem Laboratorium für Lebensmittel- und Gärungschemie der Technischen Hochschule in Dresden.

A. Heiduschka und H. Schuster, Beiträge zur Kenntnis der Fettsäureglyceride 145

Mitteilung aus dem Chemischen Laboratorium der Universität Gießen.

K. Brand und A. Modersohn, Beitrag zur Kenntnis der Reduktion aromatischer Mono- und Polynitroverbindungen 160

J. Traubenberg und E. Wasserman, Chlorierung des Naphthalins in Benzollösung 177

Mitteilung aus dem Chemischen Laboratorium der Universität Upsala, Schweden.

Bertil Englund, Über einige Verbindungen von α-Glykolen mit Arsensäure und Arson-essigsäure 179

Mitteilung aus dem Institut für organische Chemie der Technischen Hochschule Wien. Vorstand: Prof. Dr. Friedrich Böck.

Karl Beaucourt und Eckhard Hämmerle, Präparatives zur Nitrierung des Phenols 185

Wiederabdruck der im Journal für praktische Chemie veröffentlichten Abhandlungen ohne vorherige Genehmigung ist nicht gestattet.

Für die Aufnahme von Dissertationen gelten besondere Bedingungen, welche vom Verlag bekanntgegeben werden.

Manuskripte sind zu senden an den Verlag von Johann Ambrosius Barth, Leipzig, Salomonstr. 18b

Mitteilung aus dem Labor. für Lebensmittel- und Gärungschemie der Techn. Hochschule in Dresden

Beiträge zur Kenntnis der Fettsäureglyceride

Von

A. Heiduschka und **H. Schuster**

(Eingegangen am 6. September 1928)

Für die Darstellung der Fettsäureglyceride im Laboratorium kommt insbesondere die Methode von Ferdinand Guth[1]) in Frage. Mit dieser Methode wurden im folgenden mehrere Glyceride dargestellt, die aus Naturfetten isoliert, jedoch noch nicht synthetisch dargestellt waren. Vor allem sollte durch diese Arbeiten eine Grundlage für die Kontrolle der bisherigen Angaben über die isolierten Glyceride geschaffen werden. Dabei war von großer Wichtigkeit, die Konstitution gemischtsäuriger Glyceride festzustellen, da eine veränderte Lage der Säurereste in dem Glyceridmolekül starke Schwankungen aller Konstanten hervorruft.

Das Verfahren von Ferdinand Guth beruht auf folgendem Prinzip: Man läßt auf verschiedene Halogenhydrine fettsaure Salze bei hohem Druck und hoher Temperatur bestimmte Zeit einwirken. Unter Abspaltung von Halogensalz tritt der Säurerest an Stelle des Halogens und bildet Glyceride bestimmter Konstitution. Ausgehend von so gewonnenen Mono- und Diglyceriden verestert man auf verschiedene Art die restliche Hydroxylgruppe bzw. die restlichen Hydroxylgruppen, um zu gemischt zwei- und dreisäurigen Triglyceriden zu gelangen.

---

[1]) Z. f. Biologie **44**, 83 (1902); vgl. auch: Berthelot, Chim. Org. fondée sur la synthese; Hundeshagen, dies. Journ. [2] **28**, 227 (1883); Krafft, Ber. **36**, 4341 (1903); Grün, Ber. **38**, 2284 (1905); Emil Fischer, Ber. **53**, 1589 (1920).

Bei der Darstellung der gemischtsäurigen Glyceride wurde zunächst von allgemeinen Gesichtspunkten aus folgendes beobachtet:

Es ist zweckmäßig, die Fettsäurechloride bzw. die Fettsäureanhydride kurz vor ihrer Verwendung frisch darzustellen und gut zu trocknen. Die Einführung der Säurereste findet nach bekannten Methoden[1]) statt. Wichtig ist vor allem, die Reaktionsdauer nicht zu verkürzen; im allgemeinen scheint eine Reaktionsdauer von 8—10 Stunden bei angegebenen Temperaturen mit nachherigem Stehenlassen über Nacht zu genügen, um eine Veresterung mittels Chlorid oder Anhydrid in guter Ausbeute zu erzielen.

Schwierig gestalten sich die Arbeiten mit ungesättigten Säuren, da Zersetzungserscheinungen sofort erschwerend für die Reaktion auftreten. Ferner werden bei dem Arbeiten mit ungesättigten Säuren die Ausbeuten stets schlechter sein, als bei Veresterungen mit Chloriden oder Anhydriden der gesättigten Säuren. Ebenso dürfte das Nachdunkeln der Produkte auf Zersetzung der ungesättigten Fettsäurereste zurückzuführen sein. Jedenfalls ist bei der Darstellung von gemischtsäurigen Glyceriden mit ungesättigten Säuren das Arbeiten mit einem gutgetrockneten Kohlendioxydstrom unerläßlich.

Bei der Veresterung der restlichen OH-Gruppen mittels Fettsäurechlorid ist ferner darauf zu achten, daß Chloroform und Pyridin vollkommen trocken verwendet werden, da sonst die Zersetzung der Chloride sofort derart stark wird, daß die Ausbeuten sehr herabsinken.

Besonderes Interesse erregen bei den Arbeiten über Glyceride noch die Beobachtungen E. Fischers[2]) über die Acylwanderung.

E. Fischer zweifelte wiederholt die sichere Konstitution der Di- und Monoglyceride an. Seine Zweifel tauchten auf, als er bei Arbeiten mit der Gallus- und Protocatechusäure eine Wanderung des Acyls von der p- in die m-Stellung konstatieren konnte. Er erstreckte seine Versuche weiterhin auf Mono-, Di- und Triglyceride und wies bei Diglycerid, das

[1]) E. Fischer, Ber. 53, 1628 (1920).
[2]) E. Fischer, Ber. 53, 1621 (1920).

er nach Grün[1]) dargestellt hatte, tatsächlich eine Wanderung des Acyls von der β- in die α-Stellung nach. Diese Beobachtungen E. Fischers bestätigten sich auch zum Teil bei den von uns vorgenommenen Untersuchungen. Jedoch konnte nur eine Umlagerung des α,β-Diglycerids in die α,α'-Modifikation zu 20% konstatiert werden. Bei der Synthese nach A. Grün liegen allerdings durch zweimaligen Austausch der Acylreste und durch die Erschütterung des Moleküls bei dem Ersatz des Halogens durch Hydroxyl die Verhältnisse sehr günstig für eine eventuelle Acylwanderung.

Es kommen hauptsächlich zwei Methoden für die Konstitutionsermittlung der Glyceride in Frage. Die erste wäre folgende: Man chloriert das Diglycerid mit Thionylchlorid; dabei wird nur die primäre Alkoholgruppe CH_2OH der α,β-Diglyceride angegriffen. Man erhält in α'-Stellung chlorierte Körper, die man mit synthetischen Produkten aus α-Chlorhydrin und Säurechlorid nach allgemeinen Konstanten vergleichen kann. Die zweite Methode beruht auf der Oxydation der verschieden konstituierten Diglyceride. Man wird gemäß der primären bzw. der sekundären Alkoholgruppe eine Säure oder ein Keton erhalten. In vorliegender Arbeit wurde die Konstitution nur nach der ersten Methode ermittelt, da sie schneller und einfacher, dabei aber ebenso sicher zum Ziele führte.

Das Verfahren von F. Guth[2]) schien nach unserer Auffassung besonders geeignet, die Acylwanderung nicht zu begünstigen, da hier der Austausch von Halogen gegen Fettsäurerest sich viel einfacher gestaltet und die von uns ausgeführten Versuche bestätigten unsere Annahme.

Der Schmelzpunkt der Glyceride scheint für wissenschaftliche Untersuchungen weit weniger maßgebend zu sein, als er es sonst in der organischen Chemie ist. Es liegen in dieser Beziehung bei den Glyceriden sehr eigenartige Verhältnisse vor. An Hand mehrerer praktischer Versuche wurde eine Instabilität der Glyceride hinsichtlich ihres Schmelzpunktes festgestellt, wie man sie sonst nicht vorfindet. Ein Präparat,

[1]) Ber. 38, 2284 (1905).
[2]) Z. f. Biologie 44, 83 (1902).

α,α'-Distearin, bis zur Schmelzpunktskonstanz krystallisiert, sorgfältig getrocknet, schmolz bereits nach zweimonatigem Lagern um 3° niedriger. Davon konnte eine Probe umkrystallisiert, über P_2O_5 getrocknet, wieder zu einem Schmelzpunkt gebracht werden, der um 1,5° höher lag als der gesunkene Schmelzpunkt. Nach weiteren 2 Wochen war eine Abnahme von 0,5°, nach 4 Wochen von 2°, nach 5 Monaten von 6,2° zu verzeichnen. Eine Probe α-Monostearin wurde durch vielmaliges Umkrystallisieren bis zu einem Schmelzpunkt von 83,5° gebracht. Von der 10. Krystallisation ab wurde der Schmelzpunkt um ein Geringes nach oben verschoben, wenn aus Alkohol, um ein Geringes nach unten, wenn aus Äther krystallisiert wurde. Dieses Produkt vom Schmp. 83,5° schmolz bereits nach 5 Tagen bei 81°, hielt diesen Punkt etwa 6 Wochen, worauf der Schmelzpunkt innerhalb weniger Tage auf 77,5° sank. Diese merkwürdigen Schmelzpunktsverhältnisse können bis jetzt noch nicht einwandfrei geklärt werden.

Experimenteller Teil

Der Weg, der bei der Herstellung der folgenden Glyceride eingeschlagen wurde, hat sich auf Grund einer großen Zahl von Vorversuchen wie folgt ergeben. Es ist hier als Beispiel die Darstellung von α-Monostearin und von α,α'-Distearin gewählt. Diese Glyceride wurden neben vielen anderen auch nach den Verfahren von Hundeshagen[1]), A. Grün[2]) und E. Fischer[3]) hergestellt, um die Brauchbarkeit des Verfahrens von F. Guth zu beweisen.

Darstellung von Mono- und Diglycerid aus Halogenhydrinen und fettsauren Salzen nach F. Guth[4])

Um zum α-Monostearin zu gelangen, wurde folgendermaßen gearbeitet: Man vermengt berechnete Mengen α-Mono-

---

[1]) Dies. Journ. [2] **28**, 227 (1883).

[2]) Ber. **38**, 4341 (1905).

[3]) Ber. **53**, 1589 (1920).

[4]) Z. f. Biologie **44**, 83 (1902). Dissertation Rostock 1902: „Über die Synthese gemischtsäuriger Glyceride".

chlorhydrin mit feinstgepulvertem Natriumstearat und erhitzt in einem Kochkolben, der mit einem gutgefüllten Natronkalkrohr dicht verschlossen ist, 8—10 Stunden auf 110—115°. Ein kleiner Überschuß an Halogenhydrin verbessert dabei die Ausbeute wesentlich. Die Dauer des Erhitzens darf nicht unter 6 Stunden gehalten werden, da die Reaktion in weniger Zeit bei weitem nicht quantitativ genug verläuft. Nach etwa $1^1/_2$ Stunden ist die Reaktionsmasse verflüssigt, bereits jetzt braun gefärbt. Die Reaktion beginnt mit spratzendem Geräusch. Nach 4 Stunden vollzieht sich die Reaktion ruhig, man nimmt warm mit Äther auf, kocht mit Tierkohle längere Zeit aus, filtriert heiß vom ungelösten NaCl und läßt krystallisieren. Oftmaliges Umkrystallisieren unter Wechsel des Lösungsmittels ist unerläßlich. Die Analysen ergaben folgende Werte:

0,1438 g gaben 0,3690 g CO_2 und 0,1518 g H_2O.
0,1560 g „ 0,4032 g CO_2 „ 0,1660 g H_2O.

Berechnet für $C_{21}H_{42}O_4$ (358):		Gefunden:	
C	70,32	70,00	70,49 %
H	11,81	11,82	11,91 „

Zur Darstellung des α,α'-Distearins wurden berechnete Mengen Natriumstearat mit einem Überschuß von α,α'-Dichlorhydrin innigst verrieben und 8 Stunden im Bombenrohr auf 150° erhitzt. Nach Abkühlen und Öffnen der Rohre wurde das α,α'-Distearin wie das α-Monostearin behandelt. Kreis und Hafner[1]) geben als Vereinfachung dieser Methode an, das Gemisch nicht im Bombenrohr, sondern analog der Darstellung des Monostearins im Kochkolben mit aufgesetztem Natronkalkrohr darzustellen. Die Methode vereinfacht sich zwar sehr, jedoch sinkt die Ausbeute um mindestens 20%, da die Zersetzung des Halogenhydrins eine wesentlich stärkere zu sein scheint.

Die Ausbeute nach Verfahren Guth ist 85% der Theorie, das Produkt rein weiß, nach mehrmaligem Umkrystallisieren schmilzt es bei 78,5°. Krystallform des α,α'-Distearins: große, hauchdünne Schuppen.

---

[1]) Ber. **36**, 2767 (1903).

Die Analysen ergaben folgende Werte:

0,2010 g gaben 0,5551 g CO_2 und 0,2199 g H_2O.
0,2009 g „ 0,5549 g CO_2 „ 0,2187 g H_2O.

Berechnet für $C_{39}H_{76}O_5$ (624):		Gefunden:	
C	75,00	75,30	75,33 %
H	12,2	12,25	12,18 „

An diese Versuche schlossen sich einige Untersuchungen über die Acylwanderung bei Diglyceriden.

Die größte Wahrscheinlichkeit einer Acylwanderung ist bei den α,β-Diglyceriden gegeben.

3 g α,β-Distearin, dargestellt nach der Methode von A. Grün über die Dischwefelsäureester von Monohalogenhydrin, wurden auf dem Wasserbade mit mehr als der berechneten Menge Thionylchlorid zur Reaktion gebracht, nach Beendigung der Reaktion wurde das entstandene SO_2 und HCl im Vakuum abgesaugt und die Temperatur ebenfalls gegen Ende des Prozesses bis etwa 80° gesteigert. Es wurde heiß mit Alkohol aufgenommen und krystallisiert. Als erste Fraktion schieden sich Krystalle ab, die gewaschen, mehrmals umkrystallisiert und getrocknet, einen Schmelzpunkt von 78° hatten und sich als vollkommen chlorfreies α,α'-Distearin erwiesen. Der Menge nach waren es etwa 20% des Ausgangsmaterials. Der Rest war quantitativ α,β-Distearo-α'-chlorhydrin vom Schmp. 55,7°. Das Produkt wurde verglichen mit dem aus α-Monochlorhydrin und Stearylchlorid hergestelltem α,β-Distearo-α'-chlorhydrin und ergab vollkommene Übereinstimmung. Mithin war eine Umesterung, wenn auch nur zu 20%, erwiesen.

Weiterhin wurde die Methode von F. Guth auf eventuelle Acylwanderung der unsymmetrischen Glyceride nachgeprüft. 3 g α,β-Dipalmitin wurden nach vorstehenden Angaben chloriert. Nach Aufnehmen mit Äther, Umkrystallisieren aus Äther und Alkohol, resultierte ein Produkt vom Schmp. 48,5°, das mit dem synthetischen Produkt aus α-Monochlorhydrin und Palmitylchlorid vollkommen übereinstimmte. Die Chlorierung war hier quantitativ gelungen, es lag also unverändertes α,β-Diglycerid vor.

Die Konstitutionssicherheit der α-Monoglyceride nach E. Fischer[1]) über das Acetonglycerin ist sicher; die Glyceride,

[1]) Ber. 53, 1589 (1920).

dargestellt nach Hundeshagen bzw. Berthelot (a. a. O.) waren lediglich α,α'-substituierte Produkte.

Im weiteren wurden zunächst mehrere gemischt zweisäurige Triglyceride dargestellt, von denen einige hier angeführt werden sollen.

Darstellung von α-Palmito-β-lauro-α'-palmitin

Ausgangsprodukte: α,α'-Dipalmitin vom Schmp. 72° nach Methode Guth hergestellt, aus α,α'-Dichlorhydrin und Natriumpalmitat. Ferner Laurylchlorid, hergestellt aus Laurinsäure und Thionylchlorid, im Vakuum der Wasserstrahlpumpe gereinigt und getrocknet.

Man löst 3 g α,α'-Dipalmitin in etwa 30 ccm trockenem Chloroform, setzt 5 ccm ebenfalls gut getrocknetes Pyridin hinzu und fügt langsam das frisch destillierte Laurylchlorid dazu. Sofort tritt eine starke Erwärmung ein, die man zweckmäßig zunächst durch Eintauchen in kaltes Wasser mäßigt. Dann erhitzt man den Kolbeninhalt mit aufgesetztem Rückflußkühler, der mit einem Natronkalkrohr verschlossen ist, unter öfterem Schütteln 8—10 Stunden auf 45—50°. Man läßt mindestens 8—10 Stunden stehen, nimmt in einem Schütteltrichter mit viel Äther auf und wäscht 3—5 mal mit eiskalter verdünnter Schwefelsäure, um das Fett vom Pyridinchlorhydrat zu befreien. Um die überschüssige freie Fettsäure zu entfernen, empfiehlt E. Fischer das Waschen mit Bicarbonatlösung. Dabei treten jedoch sehr störende Emulsionen auf. Daher ist zu empfehlen, die freie Fettsäure mit n/2 alkoholischer Kalilauge in der Kälte zu neutralisieren, jedoch beendet man die Neutalisation bereits bei ganz schwachem Indicatorumschlag, um einer weitgehenden Verseifung des Produktes zu entgehen.

Das Produkt krystallisiert aus Äther in wenig gut ausgebildeten Sternen vom Schmp. 54,6°. Es ist leicht löslich in Äther, Alkohol von 70° und Chloroform. Wenig löslich in Alkohol von 15°.

Die Analyse des Triglycerids ergab folgende Werte:

0,0830 g gaben 0,2292 g CO_2 und 0,0889 g H_2O.

Berechnet für $C_{47}H_{90}O_6$ (750):		Gefunden:
C	75,2	75,31 %
H	12,0	11,9 „

Darstellung von α-Palmito-β-palmito-α′-laurin

Ausgangsmaterial: α,β-Dipalmitin vom Schmp. 66,5°, hergestellt nach Verfahren Guth aus α,β-Dibromhydrin und Natriumpalmitat. Ferner Natriumpalmitat, hergestellt aus Palmitinsäure und n/2 alkoholischer NaOH.

5 g α,β-Dipalmitin chloriert man in bereits angegebener Weise mit Thionylchlorid, reinigt gut und trocknet im Vakuum über Phosphorpentoxyd. Der Schmelzpunkt des α,β-Dipalmito-α′-chlorhydrins war 48,6°. Diesen Körper vermischt man innig mit staubtrockenem Natriumpalmitat und erhitzt 8 Stdn. unter Luftabschluß auf 150°. Man nimmt heiß mit Äther auf, filtriert heiß vom Ungelösten und reinigt durch Krystallisation unter oftmaligem Wechsel des Lösungsmittels.

Man erhält in 65% Ausbeute das Fett in gut ausgebildeten weißen Nadeln vom Schmp. 53,5°. Diese Art der Synthese birgt den Vorteil der Kontrolle des α,β-Dipalmitins hinsichtlich seiner Konstitution. Das Fett ist leicht löslich in allen gebräuchlichen organischen Solventien.

Die Analyse ergab folgende Werte:

0,1662 g gaben 0,4605 g CO_2 und 0,1768 g H_2O.

Berechnet für $C_{47}H_{90}O_6$ (750):		Gefunden:
C	75,2	75,57%
H	12,0	11,9 „

Darstellung von α-Myristo-β-palmito-α′-myrisin

Das Produkt wurde dargestellt aus α,α′-Dimyristin und Palmitinsäureanhydrid. Das α,α′-Dimyristin wurde gewonnen aus α,α′-Dichlorhydrin und Natriummyristinat; es schmolz nach dreimaligem Umkrystallisieren bei 60,5°. Das Palmitinsäureanhydrid wurde aus Palmitylchlorid und Natriumpalmitat gewonnen.

5 g α,α′-Dimyristin wurden mit einem Überschuß von Palmitinsäureanhydrid etwa 8—10 Stunden auf 75—80° unter gleichzeitigem Durchleiten eines gut getrockneten Kohlendioxydstromes erhitzt. Dabei wurde im Reaktionskolben ein Druck von etwa 20—25 mm hergestellt. Das Fett wurde mit Äther aufgenommen, mit alkoholischer KOH von freier Säure befreit und mit Wasser mehrmals gewaschen. Nach mehr-

maligem Umkrystallisieren wurden Krystalle erhalten, atlasglänzend, sternförmig von einem Schmp. 49,5°. Leicht löslich in Äther, Alkohol von 70° und Chloroform. Die Analyse ergab folgende Werte:

0,1684 g gaben 0,4662 g CO_2 und 0,1783 g H_2O.

Berechnet für $C_{47}H_{90}O_6$ (750):		Gefunden:
C	75,20	75,50 %
H	12,00	11,84 „

Darstellung von α-Myristo-β-myristo-α'-palmitin

Zunächst wurde ein konstitutionssicheres α,β-Dimyristin aus α,β-Dibromhydrin und Natriummyristinat hergestellt. Schmp. 58,1°. Dieses wurde zur Reaktion gebracht mit Palmitylchlorid, das aus Palmitinsäure und Phosphorpentachlorid dargestellt und sorgfältig rektifiziert wurde.

5 g α,β-Dimyristin wurden in etwa 30 ccm Chloroform gelöst, mit 5—8 ccm trockenem Pyridin versetzt und das Palmitylchlorid tropfenweise zugefügt. Die lebhafte Selbsterwärmung beim Eintragen des Palmitylchlorids wurde zunächst durch Eintauchen in kaltes Wasser gemäßigt. Nach einer Stunde wurde die Reaktion durch Erwärmen auf 50° gefördert und etwa 8 Stunden bei dieser Temperatur gehalten. Mit Äther aufgenommen, mit eiskalter verdünnter Schwefelsäure mehrmals gewaschen, wurde die freie Säure dann mit n/2 alkoholischer KOH vorsichtig titriert. Dann wurde mit Wasser dreimal gewaschen und mit Natriumsulfat gut getrocknet. Nach Aufnehmen mit Äther und nach mehrmaligem Umkrystallisieren wurden wohlausgebildete Nadeln bis zu einer Länge von 2 mm in 60% Ausbeute erhalten, die bei 47,8° schmolzen. Das Fett ist leicht löslich in Äther, Chloroform und Alkohol von 70°. Die Analyse ergab folgende Werte:

0,1759 g gaben 0,4853 g CO_2 und 0,1862 g H_2O.

Berechnet für $C_{47}H_{90}O_6$ (750):		Gefunden:
C	75,20	75,24 %
H	12,0	11,85 „

Weiterhin wurden gemischt dreisäurige Triglyceride dargestellt.

Darstellung von α-Myristo-β-lauro-α′-caprylin

Das Triglycerid wurde dergestalt aus α-Monomyristin, Veresterung der α′-ständigen Hydroxylgruppe durch Caprylchlorid und Einführung des Laurinsäureesters mittels Laurinanhydrid in die β-ständige Gruppe.

Das α-Monomyristin wurde aus α-Monochlorhydrin und Natriummyristinat nach der Methode von F. Guth dargestellt, das Caprylchlorid wurde erhalten aus Caprylsäure und Phosphorpentachlorid und das Laurinsäureanhydrid wurde durch Zusammenschmelzen von Natriumlaurinat mit einem Überschuß von Laurylchlorid gewonnen.

5 g Monomyristin wurden in 30 ccm Chloroform gelöst 10 ccm Pyridin zugesetzt und unter Kühlung das frisch bereitete Caprylchlorid tropfenweise zugefügt. Nach mehrstündigem Erwärmen auf 50—60° wurde mit Äther aufgenommen, mit eiskalter Schwefelsäure gewaschen, freie Säure mit n/2-KOH titriert und krystallisieren gelassen. Nach sorgfältigem Trocknen resultierte ein schwach gelb gefärbtes, zähflüssiges Öl. Um sicher zu gehen, ob auch die α′-ständige OH-Gruppe verestert ist, wurde versucht, eine Konstitutionsbestimmung durch Chlorierbarkeit mit Thionylchlorid durchzuführen. Diese verlief negativ, mithin waren die α- und α′-Gruppen quantitativ verestert.

4 g des α-Myristo-α′-caprylins wurden mit der 1,5 fachen Menge des berechneten Laurinanhydrids gut vermengt und zunächst 4 Stunden auf 70°, weitere 5 Stunden auf 80—90° erhitzt. Dabei wurde auf etwa 30 mm evakuiert und ein langsamer, gut getrockneter Kohlendioxydstrom durch den Kolben geleitet. Über Nacht wurde stehen gelassen, dann mit Äther aufgenommen, mit Tierkohle gekocht, mit alkoholischer KOH die freie Säure neutralisiert und mit Wasser mehrmals gewaschen. Nach sorgfältigem Trocknen extrahiert man das Fett mit Äther, läßt den Äther abdunsten und nimmt mit Alkohol auf. In einer Eis–Kochsalzmischung läßt man dann langsam krystallisieren. Der Erstarrungspunkt des Triglycerids liegt etwa bei 3°, der Schmelzpunkt bei 17,7°. Die Krystalle sind schlecht ausgebildet. Bei Zimmertemperatur ist das Fett viscos, schwach gelb gefärbt und besitzt einen angenehmen,

aromatischen Geruch. Es ist leicht löslich in Äther, Alkohol und Chloroform.

Verseifungszahl:
Einwage 0,2946 g.
Verbrauch an n/2-KOH durch Verseifung 2,892 ccm.
Ber.: V.-Z. 275,95. Gef.: V.-Z. 275,5.

Molekulargewicht:

Berechnet für $C_{37}H_{70}O_6$:	Gefunden:
Mol.-Gew. 610	610,9

Darstellung von α-Lauro-β-caprylo-α′-myristin

Dargestellt aus α-Monochlorhydrin, in dem zunächst die α′-ständige OH-Gruppe mittels Myristylchlorid verestert wurde. Dann wurde die β-ständige OH-Gruppe durch Caprylchlorid verestert und das Chloratom in der α-Stellung mit Natriumlaurinat zur Reaktion gebracht.

α-Monochlorhydrin wurde in 30 ccm Chloroform gelöst, 10 ccm Pyridin zugesetzt und das Myristylchlorid unter Kühlung tropfenweise in annähernd berechneter Menge zugefügt. Nach ungefähr einer Stunde verläuft die anfänglich sehr stürmische Reaktion ruhig, man vollendet sie auf dem Wasserbade bei 50°. Mit Äther aufgenommen, wäscht man dreimal mit eiskalter verdünnter Schwefelsäure, titriert freie Säure und wäscht mit kaltem Wasser die gebildete Seife heraus. Es resultiert das α-Chlor-α′-monomyristin.

Davon wurden 3 g wiederum in Chloroform gelöst, unter Pyridinzusatz mit Caprylchlorid verestert und wie oben weiter behandelt. Dieses Produkt wurde nun mit scharf getrocknetem Natriumlaurinat innig gemischt und im Ölbade 8 Stunden auf 150° erhitzt, wobei dem Kolben ein mit einem Natronkalkrohr verschlossener Rückflußkühler aufgesetzt wurde.

Das Produkt wurde mit viel Äther aufgenommen, vom ungelösten NaCl abfiltriert, mit Tierkohle kurz aufgekocht, filtriert und mit Wasser gewaschen. Man extrahiert wieder mit Äther, dunstet den Äther ab, nimmt mit Alkohol auf und läßt auf Eis krystallisieren. Das Fett krystallisiert sehr schlecht, erstarrt bei 4,55° und schmilzt bei 18,8°. Nach 4 Wochen war das Produkt bereits merkbar nachgedunkelt, erstarrte erst bei +1° und schmolz wieder bei 13,4°. Diese

Anomalien hinsichtlich des Schmelzpunktes dieses Triglycerids dürften entweder auf eine Umlagerung oder auf Zersetzungserscheinungen zurückzuführen sein.

Verseifungszahl:

Einwage 2,2242 g.
Verbrauch an n/2-KOH durch Verseifung 21,87 ccm.
Ber.: V.-Z. 275,91. Gef.: V.-Z. 275,90.

Molekulargewicht:

Berechnet für $C_{37}H_{70}O_6$:	Gefunden:
Mol.-Gew. 610	610,1

Darstellung von α-Caprylo-β-myristo-α′-laurin

Dargestellt aus α-Monolaurin und nachheriger zweistufiger Veresterung der beiden restlichen Hydroxylgruppen. Das α-Monolaurin wurde aus α-Monochlorhydrin und Natriumlaurinat auf dem Ölbade bei 130° hergestellt. Davon wurden 3 g in erster Stufe wie oben angegeben mit Caprylchlorid und in zweiter Stufe mit Myristylchlorid verestert. Es entstand ein Triglycerid in 54% Ausbeute, das sorgfältig getrocknet, dunkel und luftabgeschlossen aufbewahrt wurde. Unter Eiskühlung krystallisierte der Körper in Sternen, die bei 14,1° schmolzen; er kommt somit dem Caprylo-myristo-laurin, das Bömer[1]) aus Kokosfett isoliert hat, am nächsten.

Verseifungszahl:

Einwage 0,5243 g.
Verbrauch an n/2-KOH durch Verseifung 5,12 ccm.
Ber.: V.-Z. 275,91. Gef.: V.-Z. 274,0.

Molekulargewicht:

Berechnet für $C_{37}H_{70}O_6$	Gefunden:
Mol.-Gew. 610	614,3

Darstellung von α-Caprylo-β-myristo-α′-olein

Dargestellt aus α-Monocaprylin, Veresterung der α′-ständigen Gruppe durch Ölsäurechlorid und Ersatz der β-ständigen OH-Gruppe durch Myristinsäureanhydrid.

Das Monocaprylin wurde aus α-Monochlorhydrin und scharf getrocknetem Natriumcaprylat hergestellt und entstand

[1]) Bömer, Chem.-Ztg. **38**, 844 (1914); Bömer u. Baumann, Z. f. Nahrungsm. **40**, 97 (1920).

in 80% Ausbeute als farblose, aromatisch riechende Flüssigkeit. Dieses Monocaprylin wurde wieder, wie bekannt, mit frisch hergestelltem Oleochlorid verestert. Man leitet, um die Zersetzungsgefahr zu vermindern, während der Operation einen gut getrockneten Kohlendioxydstrom durch die Apparatur. Die β-ständige OH-Gruppe wurde mit Myristinsäureanhydrid verestert und das Triglycerid wie üblich weiter behandelt, krystallisiert und gereinigt.

In 60% Ausbeute entstand ein Glycerid, das zunächst schwach gelb gefärbt war, aber bereits nach 3 Wochen stark nachdunkelte. Der Schmelzpunkt von 10,5° wurde erhalten, nachdem das Produkt in einer Eis–Kochsalzmischung zum Krystallisieren gebracht worden war. Der Erstarrungspunkt liegt ungefähr bei −0,1°. Leicht löslich in Äther, Chloroform.

Verseifungszahl:
Einwage 1,7556 g.
Verbrauch an n/2-KOH durch Verseifung 15,20 ccm.
Ber.: V.-Z. 243,2. Gef.: V. . 242,9.

Molekulargewicht:

Berechnet für $C_{43}H_{80}O_6$:	Gefunden:
Mol.-Gew. 692,0	692,9

Darstellung von α-Caprylo β-oleo-α'-myristin

Dargestellt aus α-Monomyristin, das aus α-Monochlorhydrin und scharf getrocknetem Natriummyristinat in einer Ausbeute von 70% gewonnen war, und nachheriger Veresterung der beiden restlichen Hydroxylgruppen durch betreffende Fettsäurechloride.

3 g des Monoglycerids wurden in 25 ccm Chloroform gelöst, mit 10 ccm Pyridin versetzt und mit Caprylchlorid verestert. Das Diglycerid entstand in einer Ausbeute von 77% und wurde mit Ölsäurechlorid unter Durchleiten trockener CO_2 verestert, mit kalter verdünnter Schwefelsäure gewaschen, getrocknet und durch Krystallisieren in Eis–Kochsalzmischung gereinigt.

Das Triglycerid entstand in einer Ausbeute von 65%. Es war gelb gefärbt und ziemlich dickflüssig. Es erstarrte bei etwa 3,5° und schmolz bei 15,8° klar durch. Leicht löslich in Äther, Alkohol und Chloroform.

Verseifungszahl:

Einwage 0,2032 g.
Verbrauch an n/2-KOH durch Verseifung 1,76 ccm.

Ber.: V.-Z. 243,2. Gef.: V.-Z. 243,0.

Molekulargewicht:

Berechnet für $C_{43}H_{80}O_6$:	Gefunden:
Mol.-Gew. 692,0	692,6

Darstellung von α-Oleo-β-caprylo-α′-myristin

Dargestellt aus α-Monomyristin, Chlorierung der α′-ständigen Hydroxylgruppe, die dann mit Natriumoleat zur Reaktion gebracht wurde. Die β-ständige OH-Gruppe wurde mit Caprylchlorid verestert. Der Umweg über das α-Monomyristin-α′-chlorhydrin wurde aus folgenden Gründen gewählt: Das Ölsäurechlorid als Chlorid einer ungesättigten Säure ist sehr zersetzlich und dunkelt bei kurzem Stehen an Licht und Luft sehr nach. Ebenso liegen die Verhältnisse bei Ölsäureanhydrid, was auch zur Einführung des Ölsäurerestes hätte dienen können. Daher wurde versucht, die Ausbeute auf obigem Wege zu verbessern.

α-Monomyristin, hergestellt nach dem Verfahren von Guth, wurde mit Thionylchlorid chloriert und mit der berechneten Menge Natriumoleat gemischt und 8 Stunden auf 150° erhitzt, wobei durch den Kolben ein kräftiger trockener Kohlendioxydstrom geleitet wurde. Das Diglycerid wurde mit Äther aufgenommen, mit Tierkohle gekocht, heiß abfiltriert und gewaschen. Mehrmals aus Äther und Alkohol umkrystallisiert, ergab sich ein Produkt von salbenartiger Konsistenz, das sich bei etwa 20—23° verflüssigte. Die Ausbeute betrug 80 %.

Davon wurden 3 g in Chloroform gelöst, mit Pyridin versetzt und, wie bereits bereits angegeben, mit Caprylchlorid verestert. Das Fett, das in 67 % Ausbeute gewonnen wurde, erstarrte bei 6,7°, schmolz wieder bei 14,8° und dürfte nach Schmelzpunkt und Verseifungszahl das Glycerid sein, das Bömer[1]) aus dem Palmkernöl isoliert hat. Die beiden Iso-

[1]) Chem. Umschau **30**, 202 (1923).

meren unterscheiden sich bei vorliegendem Glycerid gut durch den Schmelzpunkt.

Verseifungszahl:

Einwage 0,9021 g.
Verbrauch an n/2-KOH durch Verseifung 7,81 ccm.

Ber.: V.-Z. 243,2. Gef.: V.-Z. 242,93.

Molekulargewicht:

Berechnet für $C_{43}H_{80}O_6$:		Gefunden:
Mol.-Gew.	692,0	692,9

Das Fett ist leicht löslich in Äther, Alkohol von 70° und Chloroform.

Mitteilung aus dem Chemischen Laboratorium der Universität Gießen

Beitrag zur Kenntnis der Reduktion aromatischer Mono- und Polynitroverbindungen

Von

K. Brand und **A. Modersohn**

[11. Mitteilung über die Reduktion von Nitro- und Polynitroverbindungen[1]]

(Eingegangen am 16. August 1928)

Die Reduktion aromatischer Mononitroverbindungen verläuft, von einigen gut begründeten Ausnahmen abgesehen, gemäß dem Haberschen Schema[2], das entsprechend erweitert auch für die aromatischen Polynitroverbindungen gilt.[3] Wir sind auch sehr gut über die Versuchsbedingungen unterrichtet, welche einzuhalten sind, um zu den im Haberschen Schema vereinigten Reduktionsprodukten der Mononitroverbindungen zu gelangen. Wir wissen, daß die Reduktion der Mononitroverbindungen zu Aminen am besten in Gegenwart von Mineralsäuren mit kräftigen Reduktionsmitteln, die Umwandlung in Azoxy-, Hydrazo- und Azoverbindungen am zweckmäßigsten in Gegenwart von Alkali und die Herstellung von β-Arylhydroxylaminen in „neutralen" Medien zu erfolgen hat. So gelingt die Darstellung von β-Arylhydroxylaminen auf rein chemischem Wege durch Reduktion von Mononitroverbindungen mit Zinkstaub in Gegenwart von Chlorcalcium oder anderen Salzen.[4]

[1] Eine kurze Mitteilung durch K. Brand erfolgte schon am 21. 4. 28 auf der Vers. der Doz. für Chemie an südwestdeutschen Hochschulen in Darmstadt.

[2] F. Haber, Z. f. El.-Chem. **4**, 506 (1898); F. Haber u. C. Schmidt, Ph. Ch. **32**, 271 (1900).

[3] K. Brand, Die elektrochemische Reduktion organischer Nitrokörper usw., Stuttgart 1908.

[4] E. Bamberger, Ber. **27**, 1347, 1549 (1894); **28**, 248, 1222 (1895); **39**, 4259, Anm. 1 (1906); E. Bamberger u. F. Brady, Ber. **33**, 3642

Sie kann auch erfolgen durch Reduktion mit Zinkamalgam in Gegenwart von Aluminiumsulfat[1]), oder mit Aluminiumamalgam in feuchtem Äther[2]) oder aber auch mit Schwefelammonium in der Kälte.[3]) Auch auf elektrochemischem[4]) und katalytischem Wege[5]) sind β-Arylhydroxylamine erhalten worden.

Nitro-β-arylhydroxylamine sind ebenfalls mit Schwefelammonium[6]) aus den entsprechenden Polynitroverbindungen erhalten und auch auf elektrochemischem[7]) und katalytischem[5]) Wege dargestellt worden. Es liegt natürlich nahe, die bekannte Zinkstaub–Chlorcalcium-Methode zur Herstellung von β-Arylhydroxylaminen auf die Reduktion von Polynitroverbindungen zu übertragen, um so in bequemer Weise auf rein chemischem Wege zu Nitro-β-arylhydroxylaminen zu gelangen. Es ist bereits in einer der ersten Mitteilungen[8]) über die Gewinnung von β-Arylhydroxylaminen auch die des m-Nitro-β-phenylhydroxylamins durch Reduktion von m-Dinitrobenzol mit Zinkstaub in Gegenwart von Chlorcalcium beschrieben

---

(1900); E. Bamberger u. A. Riesing, Ber. **33**, 3623 (1900); E. Bamberger u. F. Pymann, Ber. **36**, 2700 (1903); **42**, 2312 (1909); A. Wohl, Ber. **27**, 1434 (1894); D.R.P. 84138 (1895); E. Fischer, Anleitung zur Darstellung organischer Präparate; L. Gattermann-H. Wieland, Die Praxis des organischen Chemikers.

[1]) E. Bamberger u. M. Knecht, Ber. **29**, 864 (1896).

[2]) H. Wislicenus, Ber. **29**, 894 (1896).

[3]) R. Willstätter u. Kubli, Ber. **41**, 1936 (1908); H. Goldschmidt, Z. f. El.-Chem. **9**, 725 (1903); Ph. Ch. **71**, 437 (1910); O. Baudisch u. H. Rom, Ber. **49**, 203 (1916); O. Baudisch, A. E. Pistor u. B. Sielenblatt, Ber. **49**, 191 (1916).

[4]) F. Haber, Z. f. El.-Chem. **4**, 506 (1898); F. Haber u. C. Schmidt, Ph. Ch. **32**, 271 (1900); K. Brand, Ber. **38**, 3076 (1905); K. Brand u. E. Stohr, Ber. **39**, 4058 (1906); **42**, 2478 (1909).

[5]) K. Brand u. J. Steiner, Ber. **55**, 875 (1922).

[6]) Cohen u. Picton, Chem. Zentralbl. **1902**, I, 115; **1905**, II, 1330; Cohen u. Dakin, Soc. **81**, 26 (1902); Cohen u. Mc Candlish, Soc. **87**, 1257 (1905); vgl. auch Lapworth, Pearson u. Haworth, Soc. **119**, 765, 768 (1921); Chem. Zentralbl. **1921**, II, 720. Diese Forscher arbeiten mit KSH in Gegenwart von Benzol; bei Polynitroverbindungen versagt diese Methode. K. Brand, dies. Journ. [2] **74**, 464 (1906).

[7]) K. Brand, Ber. **38**, 4006 (1905); K. Brand u. H. Zoeller, Ber. **40**, 3324 (1907); K. Brand, Ber. **44**, 2045 (1911); K. Brand u. Th. Eisenmenger, dies. Journ. [2] **87**, 487 (1913).

[8]) A. Wohl, Ber. **27**, 1434 (1894); D.R.P. 84138 (1895).

worden. Aber es konnte schon vor längerer Zeit der Nachweis erbracht werden[1]), daß die dort beschriebene, bei 178° schmelzende, als m-Nitro-β-phenylhydroxylamin angesprochene Verbindung, nicht das gewünschte m-Nitro-β-phenylhydroxylamin war, sondern ein oder mehrere(?) Umwandlungsprodukte des m-Nitro-β-phenylhydroxylamins, vielleicht m,m'-Dinitroazoxybenzol vermischt mit Polyazoxyverbindungen. Das auf elektrochemischem und katalytischem Wege dargestellte m-Nitro-β-phenylhydroxylamin schmilzt nicht bei 178°, sondern bei 118°, und zeigt auch ganz andere Eigenschaften als die mit Zinkstaub und Chlorcalcium gewonnene Verbindung.[1])

Welches sind nun die Gründe für das Versagen der sonst so bewährten Zinkstaub–Chlorcalcium-Methode bei der Reduktion von m-Dinitrobenzol? Nach der allgemein herrschenden Ansicht bleibt die zunächst neutrale Mischung aus wäßrigem Alkohol, Chlorcalcium und Zinkstaub auch nach Zusatz der Nitroverbindungen und während der Reduktion neutral. Wie der eine von uns fand, ist diese Meinung nicht richtig, vielmehr wird, sobald die Reduktion einsetzt, die Mischung deutlich alkalisch und zwar nicht nur gegen Lackmus, sondern auch gegen Phenolphthalein. Hiervon kann man sich leicht durch folgende einfache Reagenzglasversuche überzeugen.

Versuch 1. In einem weiten Reagenzglas werden 10 ccm einer 2 prozent. Chlorcalciumlösung mit einigen Tropfen Phenolphthaleinlösung und einer Messerspitze voll Zinkstaub versetzt. Die Mischung bleibt auch beim Aufkochen farblos. Auf Zusatz von 4 ccm einer 10 prozent. alkoholischen Nitrobenzollösung nimmt die Mischung aber, namentlich bei erneutem Kochen, eine sattrote Farbe an und färbt natürlich auch rotes Lackmuspapier intensiv blau. Sie reagiert mithin jetzt alkalisch.

Versuch 2. 10 ccm einer 2 prozent. Chlorcalciumlösung werden in einem weiten Reagenzrohr mit einigen Tropfen Phenolphthaleinlösung und einer Messerspitze voll Zinkstaub versetzt. Die zunächst farblose Flüssigkeit nimmt nach Zusatz von 4 ccm einer 10 prozent. alkoholischen Nitrobenzollösung oder von einigen Tropfen Nitrobenzol nach einiger Zeit auch bei

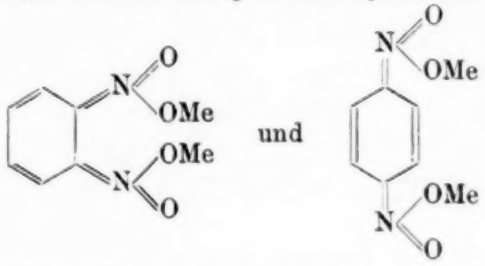
[1]) K. Brand, Ber. 38, 4006 (1905).

Raumtemperatur rote Farbe an, und zwar zunächst in der Nähe des Zinkstaubes. Auch gegen Lackmuspapier reagiert natürlich die Flüssigkeit alkalisch.

Um dem Einwande zu begegnen, daß bei diesen Versuchen das Phenolphthalein lediglich durch irgendwelche im Zinkstaub vorhandene Verunreinigungen gerötet wird (vgl. Versuch 4), haben wir beim letzten Versuche statt des Zinkstaubes erst Zinkwolle und dann auch Zinkgranalien benutzt. Hier tritt beim Stehen — das ist sehr gut bei den Zinkgranalien zu sehen! — an der Metalloberfläche intensiv rote Farbe in der Flüssigkeit auf. Dieselbe Erscheinung beobachteten wir auch, als wir die Zinkgranalien erst mit verdünnter Salzsäure behandelten und letztere dann durch Wasser und Chlorcalciumlösung vollständig verdrängten.

Versuch 3. In einem weiten Reagenzrohr werden 5 ccm einer 2 prozent. Chlorcalciumlösung mit einigen Tropfen Phenolphthaleinlösung, 5 ccm Alkohol und einer Messerspitze voll Zinkstaub versetzt. Die auch beim Kochen farblos bleibende Lösung wird nach Zusatz von 4 ccm einer alkoholischen 5 prozent. Lösung von 2,6-Dinitrotoluol[1]) beim erneuten Kochen

[1]) Anmerkung. Für den Versuch 3 wurde 2,6-Dinitrotoluol gewählt, da es schneller in reiner Form zu erhalten ist als m-Dinitrobenzol. Er gelingt auch mit ganz reinem m-Dinitrobenzol. Sowohl das käufliche als auch das nach Gattermann-Wieland bereitete m-Dinitrobenzol enthalten selbst nach wiederholtem Umkrystallisieren aus Alkohol noch 1,2- und 1,4-Dinitrobenzol. Nach Willgerodt [Ber. 25, 608 (1892)] soll rohes m-Dinitrobenzol auch Dinitrothiophen enthalten. o- und p-Dinitrobenzol sind nur durch eine besondere, viel Material verbrauchende Reinigungsmethode restlos zu entfernen. Führt man den Versuch 3 mit nur durch Umkrystallisieren aus Alkohol gereinigtem m-Dinitrobenzol ohne Zusatz von Phenolphthalein aus, so nimmt die alkalisch werdende Flüssigkeit erst gelbe, dann blau bis rote Farbe an. Es bilden sich die farbigen Salze des o- und p-diaci-Dihydrodinitrobenzols:



Bei längerem Kochen werden diese reduziert und die Flüssigkeit ver-

nach einiger Zeit sattrot. Nimmt man denselben Versuch bei Raumtemperatur vor, so rötet sich die Flüssigkeit erst nach längerem Stehen.

Die eigentliche Ursache für das Auftreten der alkalischen Reaktion vermochten wir noch nicht zu ermitteln. Frisch gefälltes Zinkhydroxyd reagiert gegen Phenolphthalein neutral, und auch eine Lösung von Chlorcalcium blieb sowohl bei 24 stündigem Stehen mit frisch gefälltem Zinkhydroxyd als auch beim Kochen mit frisch gefälltem Zinkhydroxyd gegen Phenolphthalein neutral. Die Bildung der die alkalische Reaktion der Reduktionsflüssigkeit bedingenden Hydroxylionen hängt fraglos unmittelbar mit dem Reduktionsvorgange selbst und mit hierbei entstehenden Verbindungen zusammen. Die Reaktion kann man, ohne damit die sich in der Flüssigkeit abspielenden Vorgänge restlos wiederzugeben, folgendermaßen formulieren:

$$R{\cdot}NO_2 + 2H^{\cdot} + 2OH' + Zn \longrightarrow R{\cdot}NO + H_2O + 2OH' + Zn^{\cdot\cdot}$$

$$R{\cdot}NO + 2H^{\cdot} + 2OH' + Zn \longrightarrow R{\cdot}N\begin{matrix}H\\OH\end{matrix} + 2OH' + Zn^{\cdot\cdot} \quad \text{oder}$$

$$R{\cdot}NO_2 + 4H^{\cdot} + 4OH' + 2Zn \longrightarrow R{\cdot}N\begin{matrix}H\\OH\end{matrix} + H_2O + 4OH' + 2Zn^{\cdot\cdot}$$

$$2Zn^{\cdot\cdot} + 4OH' \rightleftharpoons 2Zn(OH)_2$$

In diesen Gleichungen spielt das Chlorcalcium keine Rolle, sondern nur das Wasser. Es war daher zu erwarten, daß beim Behandeln von Nitrobenzol mit Zinkstaub und destilliertem Wasser in Gegenwart von Phenolphthalein ebenfalls eine rote Lösung entsteht. Das ist tatsächlich der Fall. Am sichersten läßt sich folgender Versuch reproduzieren:

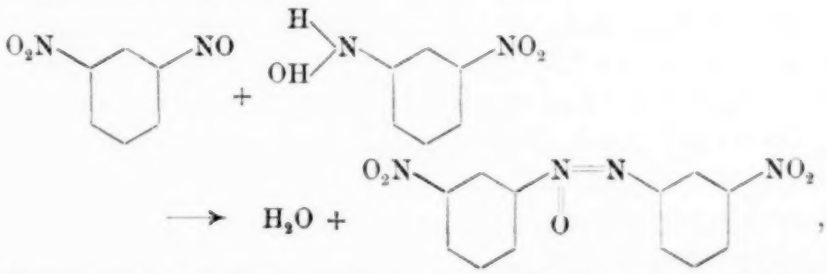
Versuch 4. Zu einigen Kubikzentimetern destilliertem Wasser fügt man Phenolphthaleinlösung und eine kräftige Messerspitze voll Zinkstaub. Dabei färbt sich die Flüssigkeit gelegentlich ganz blaß rosa. Erwärmt man aber die Mischung zum Sieden, so verschwindet die Spur rosaer Farbe, und fügt man zu der jetzt farblosen, noch heißen Flüssigkeit einige Tropfen Nitrobenzol, so nimmt sie satt rote Farbe an.

---

liert ihre blaue bis rote Farbe [J. Meisenheimer, Ber. 36, 4174 (1903) und J. Meisenheimer u. E. Patzig, Ber. 39, 2526 (1906)].

Das obige Formelschema soll lediglich zeigen, daß bei dem Reduktionsvorgang infolge Verschwindens von Wasserstoffionen die Flüssigkeit alkalisch wird. Natürlich muß aber auch mit der Möglichkeit gerechnet werden, daß das in Ionenzustand übergehende Zink sich mit bei der Reduktion entstehenden Verbindungen zu komplexen Zinkverbindungen umsetzt, die nicht nur basisch genug sind, um Phenolphthalein zu röten, sondern auch eine gewisse Stabilität in Lösung besitzen. Die nähere Untersuchung zur vollständigen Aufklärung der beschriebenen Reaktion ist im Gange.

Zunächst war für uns wichtig, daß diese einfachen Versuche den Grund für das Versagen der Zinkstaub–Chlorcalcium-Methode bei der Reduktion von m-Dinitrobenzol zu m-Nitro-β-phenylhydroxylamin zeigten. Schon vor längerer Zeit hat Kowallek in einer von Brand veranlaßten Untersuchung feststellen können, daß die Vereinigungsgeschwindigkeit von m-Nitronitrosobenzol und m-Nitro-β-phenylhydroxylamin zu m,m′-Dinitroazoxybenzol auch in neutraler Lösung bedeutend größer ist als die von Nitrosobenzol und β-Phenylhydroxylamin zu Azoxybenzol unter den gleichen Bedingungen.[1]) Es ist auch in Betracht zu ziehen, daß nicht nur die Vereinigung von m-Nitronitrosobenzol und m-Nitro-β-phenylhydroxylamin zu m,m′-Dinitroazoxybenzol:

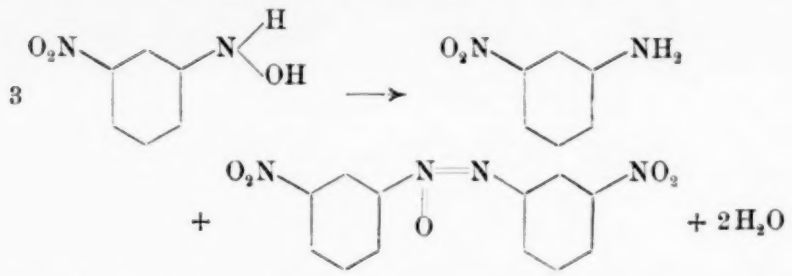


sondern auch die Umwandlung von m-Nitro-β-phenylhydroxylamin in m-Nitranilin und in m,m′-Dinitroazoxybenzol

[1]) Zum Umsatz von 50% der vorhandenen Nitroso- und Hydroxylaminoverbindungen waren in alkoholischer Lösung bei 0° nötig:

m,m′-Dinitroazoxybenzol	in	1/40-mol.	Lösung:	etwa	4 Min.
Azoxybenzol	„	1/40- „	„ :	„	28 „
m,m′-Dinitroazoxybenzol	„	1/80- „	„ :	„	5 „
Azoxybenzol	„	1/80- „	„ :	„	55 „

Nähere Mitteilung hierüber folgt später.



schon durch geringe Hydroxylionenkonzentrationen sehr stark beschleunigt wird. Da nun die Flüssigkeit bei der Reduktion von Mono- und Polynitroverbindungen mit Zinkstaub und Chlorcalcium deutlich alkalisch wird, so sind hier die Bedingungen für die beiden eben formulierten Vorgänge besonders günstig. Die an sich schon sehr hohe Bildungsgeschwindigkeit des m,m'-Dinitroazoxybenzols erfährt unter diesen Umständen eine weitere Steigerung durch die Hydroxylionen und wird so größer als die Reduktionsgeschwindigkeit von m-Nitronitrosobenzol zu m-Nitro-β-phenylhydroxylamin. Die Bildung von m,m'-Dinitroazoxybenzol tritt infolgedessen auf Kosten der von m-Nitro-β-phenylhydroxylamin in den Vordergrund.

Die Bildungsgeschwindigkeit des Azoxybenzols ist an sich schon viel kleiner als die des m,m'-Dinitroazoxybenzols. Sie wird durch die in der Reduktionsflüssigkeit herrschende Hydroxylionenkonzentration zwar auch vergrößert, aber doch nicht in solchem Maße, daß sie die Reduktionsgeschwindigkeit des Nitrosobenzols zum β-Phenylhydroxylamin übersteigt. Letzteres bleibt daher das Hauptprodukt der Reduktion von Nitrobenzol mit Zinkstaub und Chlorcalcium. Das gleiche gilt für die Homologen des Nitrobenzols, die ebenfalls mit Zinkstaub und Chlorcalcium erfolgreich in die entsprechenden β-Arylhydroxylamine verwandelt werden können.[1])

Nachdem der Grund für das Versagen der Zinstaub–Chlorcalcium-Methode bei der Herstellung von Nitroarylhydroxylaminen in der alkalischen Reaktion der Reduktionsflüssigkeit erkannt worden ist, bietet dessen Beseitigung keine Schwierigkeiten mehr. Es ist nur nötig, die bei der Reduktion

[1]) Nach E. Bamberger u. A. Riesing, Ann. Chem. **316**, 257 (1901), vermindern Methylgruppen in o- und p-Stellung zur —NO- und —NH.OH-Gruppe die Kondensationsgeschwindigkeit zu den entsprechenden Azoxyverbindungen.

entstehenden Hydroxylionen durch vorsichtigen Zusatz von Säuren oder von sauren Salzen, den man der Reduktionsflüssigkeit von vornherein gibt, sofort bei ihrer Bildung abzufangen. Doch ist hierbei darauf zu achten, daß der Säurezusatz nicht zu groß bemessen wird. Eine zu hohe Wasserstoffionenkonzentration könnte nicht nur die Reduktionsgeschwindigkeit der Nitroarylhydroxylamine, sondern auch die Bildungsgeschwindigkeit der entsprechenden Dinitroazoxyverbindungen vergrößern[1]), und statt der gewünschten Nitroarylhydroxylamine würden beträchtliche Mengen von Nitroaminen und Dinitroazoxyverbindungen erhalten werden. Wir haben sehr gute Resultate mit Essigsäure erhalten, die wir in den allermeisten Fällen der Bequemlichkeit wegen für die präparative Darstellung von Nitro-β-arylhydroxylaminen benutzten. Aber auch anorganische Säuren, sowie saure Salze anorganischer und organischer Säuren können mit Erfolg benutzt werden, wie im experimentellen Teile gezeigt werden wird.

Auch die Reduktionsmethode mit Zink und Salmiak haben wir auf ihre Brauchbarkeit zur Herstellung von Nitro-β-arylhydroxylaminen untersucht. Von dieser Methode durften von vornherein günstigere Ergebnisse erwartet werden als von der mit Zink und Chlorcalcium; denn in verdünnten Ammoniaklösungen sinkt auf entsprechenden Zusatz von Salmiak die Hydroxylionenkonzentration so weit, daß diese Lösungen wohl noch gegen Lackmus aber nicht mehr gegen Phenolphthalein alkalisch reagieren. Bei der Reduktion mit Zinkstaub und Salmiak war also von vornherein zu erwarten, daß die Flüssigkeit eine viel geringere Hydroxylionenkonzentration — mit Lackmus, nicht aber mit Phenolphthalein nachweisbar — annehmen würde als bei der Reduktion mit Zinkstaub und Chlorcalcium. Dies ist, wie folgende Versuche zeigen, der Fall.

Versuch 5. Werden 10 ccm einer 5 prozent., gegen Lackmus neutral reagierenden Salmiaklösung mit einer Messerspitze voll Zinkstaub geschüttelt, so färbt die Lösung rotes Lackmuspapier blau, läßt aber Phenolphthalein unverändert. Auch nach Zusatz von 4 ccm einer 10 prozent. alkoholischen

[1]) Doch reicht der Einfluß der Wasserstoffionen auf die Bildungsgeschwindigkeit von Azoxyverbindungen nicht entfernt an den der Hydroxylionen heran.

Nitrobenzollösung oder einigen Tropfen Nitrobenzol bleibt die Flüssigkeit gegen Lackmus alkalisch und gegen Phenolphthalein neutral (vgl. oben). Beim Aufkochen der Mischung entweicht Ammoniak und die Alkalität der Flüssigkeit nimmt ab, wie der Übergang der blauen Farbe des Lackmuspapiers in violett bis violettrot erkennen läßt.

Versuch 6. Wie Versuch 5, doch anstatt der 10 prozent. Nitrobenzollösung werden 4 ccm einer 5 prozent. alkoholischen Lösung von 2,6-Dinitrotoluol zugegeben. Die Flüssigkeit reagiert alkalisch gegen Lackmus, neutral gegen Phenolphthalein. Beim Kochen entweicht Ammoniak, wie bei Versuch 5.

Zinkstaub und Salmiaklösung reagieren mithin schon in Abwesenheit einer Nitroverbindung unter Bildung von Hydroxylionen miteinander. Die sich hierbei abspielenden Vorgänge können folgendermaßen formuliert werden[1]):

$$Zn + 2NH_4^{\cdot} + 2Cl' \rightarrow Zn^{\cdot\cdot} + 2Cl' + 2NH_3 + H_2$$
$$2NH_3 + 2H_2O \rightleftharpoons 2NH_4^{\cdot}OH \rightleftharpoons 2NH_4^{\cdot} + 2OH'$$
$$Zn^{\cdot\cdot} + 2Cl' + 2NH_3 \rightleftharpoons [Zn(NH_3)_2]Cl_2$$

Sobald die Reduktion der Nitroverbindungen einsetzt, können noch folgende Reaktionen in Betracht kommen[2]):

$$R{\cdot}NO_2 + 4H^{\cdot} + 4OH' + 2Zn \rightarrow R{\cdot}N\begin{matrix}H\\OH\end{matrix} + H_2O + 4OH' + 2Zn^{\cdot\cdot}$$

$$2Zn^{\cdot\cdot} + 4OH' + 4NH_4^{\cdot} + 4Cl' \rightleftharpoons 2Zn^{\cdot\cdot} + 4Cl' + 4NH_4^{\cdot} + 4OH'$$
$$4NH_4^{\cdot} + 4OH' \rightleftharpoons 4NH_4^{\cdot}OH \rightleftharpoons 4H_2O + 4NH_3$$
$$4NH_3 + 2Zn^{\cdot\cdot} + 4Cl' \rightleftharpoons 2[Zn(NH_3)_2]Cl_2 \rightleftharpoons 2[Zn(NH_3)_2]^{\cdot\cdot} + 4Cl'$$

Es ist zunächst unerheblich, ob die wiedergegebenen Gleichungen die sich abspielenden Prozesse restlos erfassen. Es mag zurzeit genügen, daß sie die in der Salmiaklösung unter dem Einfluß von Zinkstaub und Nitroverbindung sich ausbildende alkalische Reaktion begründen. Daß diese Alkalität niemals einen so hohen Grad erreichen kann wie bei der Reduktion mit Zinkstaub und Chlorcalcium, ist verständlich,

---

[1]) Vgl. hierzu auch F. Förster, Elektrochemie wäßriger Lösungen. 2. Aufl. 1915, S. 198. Leipzig.

[2]) Natürlich muß auch hier mit der Möglichkeit gerechnet werden, daß sich Komplexverbindungen des Zinks mit bei der Reduktion entstehenden Verbindungen bilden. Auch diese Frage wird experimentell geprüft.

wenn man den die Hydroxylionenkonzentration herabmindernden Einfluß des Salmiaks[1]) in Betracht zieht. Die Bedingungen für die Herstellung von β-Arylhydroxylaminen sind also von vornherein bei der Reduktion mit Zinkstaub und Salmiak fraglos günstiger als mit Zinkstaub und Chlorcalcium. Im Laboratorium wird daher ja wohl β-Phenylhydroxylamin auch meist durch Reduktion von in gekühlter Salmiaklösung suspendiertem Nitrobenzol hergestellt. Aber auch bei höherer Temperatur ist die Salmiak–Zinkstaub-Methode mit Erfolg zur Herstellung von Homologen des β-Phenylhydroxylamins benutzt worden.[2])

Die Reduktion größerer Mengen von Polynitroverbindungen muß wegen deren mäßiger Löslichkeit in kaltem verdünnten Alkohol bei erhöhter Temperatur erfolgen. Wie sich die Polynitroverbindungen bei höherer Temperatur gegen Zinkstaub und Salmiak — bei der geringen Beständigkeit der sich von ihnen ableitenden Nitroso- und Hydroxylaminoverbindungen auch gegen sehr geringe Hydroxylionenkonzentration — verhalten würden, war nicht vorauszusehen.

Die Beobachtung, daß manche Polynitroverbindungen mit Schwefelammonium in der Kälte Nitroarylhydroxylamine geben[3]), gestattete keineswegs einen sicheren Schluß auf deren Verhalten gegen Zinkstaub und Salmiak in der Wärme. Schwefelammonium ist ein sehr schnell wirkendes Reduktionsmittel und bei seiner Verwendung erfolgt die Reduktion im homogenen System, Zinkstaub und Salmiak wirken langsamer und die Reduktion spielt sich im heterogenen System ab.

Die experimentelle Prüfung dieser Frage hat ergeben, daß m-Dinitrobenzol von Zinkstaub und Salmiak in heißer alkoholischer Lösung zwar zu m-Nitro-β-phenylhydroxylamin reduziert wird, obgleich dabei Ammoniakdämpfe entweichen.

---

[1]) Eine Herabminderung der Hydroxylionenkonzentration kann auch noch durch Komplexsalzbildung $[Zn(NH_3)_4]Cl_2$ und $[Zn(NH_3)_6]Cl_2$ bewirkt werden.

[2]) E. Bamberger u. A. Riesing, Ber. **33**, 3623 (1900) und Ann. Chem. **316**, 257 (1901). Nach Angabe dieser beiden Autoren ist für einen günstigen Reduktionsverlauf die Temperatur der Reduktionsflüssigkeit zu mäßigen und die Bildung von Ammoniakdämpfen zu vermeiden, vgl. auch v. Pechmann u. A. Nold, Ber. **31**, 559 (1898).

[3]) Vgl. Anm. 6, S. 161.

Doch das erhaltene rohe m-Nitro-β-phenylhydroxylamin besaß ein wenig Vertrauen erweckendes Aussehen und verschmierte beim Umkrystallisieren. Verhältnismäßig gute Ergebnisse hatte dagegen die Reduktion des 2,6-Dinitrotoluols mit Zinkstaub und Salmiak, trotz der auch hierbei entweichenden Ammoniakdämpfe. 2-Nitro-6-hydroxylaminotoluol ist wohl infolge der zur Hydroxylaminogruppe orthoständigen Methylgruppe[1]) gegen geringe Hydroxylionenkonzentrationen unempfindlicher als m-Nitro-β-phenylhydroxylamin. Es muß mithin in jedem Falle besonders geprüft werden, ob die Zinkstaub–Salmiak-Methode zur Reduktion geeignet ist. Dieser Mangel der Zinkstaub-Salmiak-Methode läßt sich in gleicher Weise wie bei der Zinkstaub–Chlorcalcium-Methode durch Zusatz von Säuren beseitigen. In Gegenwart von Essigsäure liefert auch m-Dinitrobenzol mit Zinkstaub und Salmiak ohne Schwierigkeiten m-Nitro-β-phenylhydroxylamin.

Selbstverständlich kann man mit Zinkstaub und Chlorcalcium in Gegenwart von Säuren, z. B. Essigsäure, auch mit guter Ausbeute Mononitroverbindungen in β-Arylhydroxylamine verwandeln.[2]) Die Beseitigung der Hydroxylionen durch Säurezusatz dürfte namentlich dann Vorteile haben, wenn es sich um die Herstellung größerer Mengen von β-Arylhydroxylaminen handelt, wenn also mit einer längeren Einwirkung der alkalischen Flüssigkeit auf die gebildeten β-Arylhydroxylamine gerechnet werden muß.

Versuche

Die Versuche wurden in einem Rundkolben auf dem siedenden Wasserbade vorgenommen. Die Öffnung des Rundkolbens wurde durch einen mit drei Schenkeln versehenen Aufsatz verschlossen. Der eine schräg stehende, seitliche kleinere, etwa 4 cm lange Schenkel hatte einen inneren Durchmesser von 1 cm. Er diente zum Einfüllen des Zinkstaubs und wurde bei Nichtgebrauch mit einem Stopfen verschlossen. Der

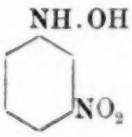
[1]) Anm. 2, S. 169.

[2]) So gelang die Darstellung von β-Phenylhydroxylamin, p-β-Tolyl-β-hydroxylamin, p-Chlor-β-phenylhydroxylamin, 1-β-Naphthylhydroxylamin und anderen Arylhydroxylaminen mit recht guter Ausbeute.

andere seitlich schrägstehende Schenkel vom inneren Durchmesser von 3 cm, der als Rückflußkühler ausgebildet und 25 cm lang war, besaß in einer Entfernung von 4 cm von dem äußeren Ende eine Öffnung, um der Luft den Austritt zu gestatten. Er nahm ein von Kühlwasser durchflossenes Rohr auf (Durchmesser 2 cm, Länge 25 cm). Durch den mittleren, senkrecht stehenden Schenkel mit einer Länge von 7 cm und einem Durchmesser von 1,5 cm, wurde der Rührer in den Kolben eingeführt. Dieser Schenkel nahm einen gut passenden Kork, der zur Führung des Rührers ein Glasrohr trug, auf. Die Abdichtung des Rührers erfolgte recht erfolgreich lediglich durch ein Stückchen Gummischlauch von etwa 5 cm Länge, das über die Glasrohrführung gezogen wurde, und das den Rührer möglichst dicht umschloß, ohne dessen schnelle Bewegung zu hemmen. Bei der Herstellung von Nitroarylhydroxylaminen ist eine kräftige Durchmischung der Reduktionsflüssigkeit dringend zu empfehlen, um die Reduktion mehrerer Nitrogruppen auf ein Minimum herabzudrücken.

Chlorcalcium und Zinkstaub

m-Nitro-β-phenylhydroxylamin,

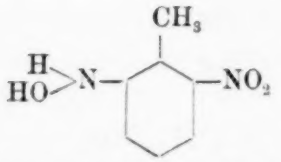


Die Lösung von 10 g m-Dinitrobenzol in 70 ccm reinem Alkohol, 30 ccm Wasser, 2 g Chlorcalcium und 40—45 Tropfen Eisessig[1]) wurde in dem oben beschriebenen Rundkolben auf dem Wasserbade zum Sieden erhizt und unter kräftigem und ununterbrochenem Rühren innerhalb von 30—35 Minuten mit 12 g 80 prozent. Zinkstaub (Gehalt vorher bestimmen!) in kleinen Portionen versetzt. Nachdem der gesamte Zinkstaub eingetragen worden war, wurde der ausgeschiedene Zinkoxydschlamm abgesaugt und auf der Nutsche mit etwas heißem Alkohol gut nachgewaschen. Das gelbe bis braune Filtrat wurde auf dem Wasserbade unter vermindertem Druck von so viel Alkohol durch Destillation befreit, daß sich die Flüssigkeit eben trübte.

[1]) Bei Versuchen, die genau so ausgeführt wurden, wie der im folgenden beschriebene, bei denen aber die Essigsäure weggelassen wurde, erhielten wir Kondensations- und Umwandlungsprodukte des m-Nitro-β-phenylhydroxylamins.

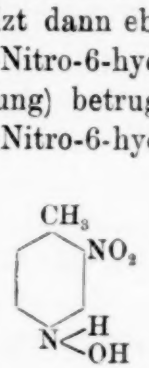
Sie wurde mit Eis gekühlt und vorsichtig unter ständigem Umrühren mit kleinen Eisstückchen versetzt. Das ausgeschiedene m-Nitro-β-phenylhydroxylamin wurde beim Reiben mit einem Glasstabe fest. Es wurde abgesaugt, gut auf Ton abgepreßt und aus trockenem heißen Benzol umkrystallisiert. Zu langes Erhitzen ist hierbei unbedingt zu vermeiden. Das m-Nitro-β-phenylhydroxylamin wurde in gelb-braunen Krystallen vom Schmp. 118° und mit den von Brand[1]) angegebenen Eigenschaften erhalten. Die Ausbeuten an rohem m-Nitro-β-phenylhydroxylamin mit einem Gehalt[2]) von 75—80 % an m-Nitro-β-phenylhydroxylamin schwankten zwischen 70—90 %, an reinem bei 118° schmelzendem (100 prozent.) m-Nitro-β-phenylhydroxylamin zwischen 43—58 %.

2-Nitro-6-hydroxylaminotoluol,



2,6-Dinitrotoluol wurde in der eben beschriebenen Weise reduziert, und die Reduktionsflüssigkeit in der gleichen Weise aufgearbeitet. 2-Nitro-6-hydroxylaminotoluol läßt sich sehr gut aus trockenem Chloroform umkrystallisieren und wird manchmal in der gelben und manchmal in der farblosen Form erhalten. Es schmilzt bei 120—121° (korr.). Die farblose Form geht bei 108° in die gelbe Form über und schmilzt dann ebenfalls bei 120—121°.[1]) Die Ausbeute an rohem 2-Nitro-6-hydroxylaminotoluol (Gehalt 79 % an reiner Verbindung) betrug etwa 90 %, die Ausbeute an umkrystallisiertem 2-Nitro-6-hydroxylaminotoluol 60—68 %.

2-Nitro-4-hydroxylaminotoluol,



2,4-Dinitrotoluol wurde in gleicher Weise reduziert wie das m-Dinitrobenzol. Die von dem Zinkoxydschlamm abgesaugte Flüssigkeit schied schon in der Saugflasche, wenn

[1]) Vgl. Anm. 5 u. 7, S. 161.

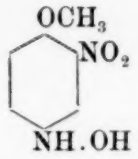
[2]) Über die titrimetrische Gehaltsbestimmung der β-Arylhydroxylamine wird später Mitteilung erfolgen.

auch nur in sehr geringer Menge feine Kryställchen — wahrscheinlich Dinitroazoxytoluol — ab, die vor dem Abdestillieren des Alkohols abfiltriert wurden. Das Filtrat wurde durch Destillation auf dem Wasserbade im Vakuum vom größten Teile des Alkohols befreit, doch darf hier die Destillation nicht bis zur beginnenden Trübung getrieben werden. Der Rückstand wird in der oben beim m-Nitro-β-phenylhydroxylamin angegebenen Weise weiter behandelt. Das rohe 2-Nitro-4-hydroxylaminotoluol wäscht man auf der Nutsche gut mit Wasser aus, dem man auf 250 ccm 5 Tropfen konzentrierte Salzsäure zugesetzt hat, und krystallisiert es aus Benzol um. Es bildet gelbe Krystalle[1]) und schmilzt glatt bei 108—109°, während Brand und seine Mitarbeiter den Schmelzpunkt des auf elektrochemischem und auf katalytischem Wege dargestellten 2-Nitro-4-hydroxylaminotoluols bei 99—100° fanden. Für diese Schmelzpunktsdifferenz können wir eine Erklärung noch nicht geben. Sie könnte ihren Grund in einem ganz geringen Gehalt des auf elektrochemischem und katalytischem Wege erhaltenen Präparats an dem isomeren 4-Nitro-2-hydroxylaminotoluol haben, sie könnte aber auch durch verschieden schnelles Erhitzen bei der Schmelzpunktsbestimmung bedingt sein. Das erhaltene Nitrohydroxylaminotoluol ist aber ohne Zweifel das 2-Nitro-4-hydroxylaminotoluol, denn es ging, mit Eisenchlorid behandelt, in das bei 87° schmelzende 2-Nitro-4-nitrosotoluol[1]) und bei der Reduktion mit Natriumsulfhydrat glatt und quantitativ in das 2-Nitro-4-aminotoluol vom Schmelzpunkt 78° (Acetylverbindung Schmp. 144°)[2]) über. Die Ausbeuten an reinem 2-Nitro-4-hydroxylaminotoluol schwanken sehr, und sind nicht nur vom Verlauf der Reduktion, sondern auch von der Art des Aufarbeitens der Reduktionsflüssigkeit und des Umkrystallisierens des rohen Nitrotolylhydroxylamins abhängig. Wir erhielten im besten Falle etwa 50% an reinem 2-Nitro-4-hydroxylaminotoluol vom Schmp. 108—109°. Die Aufarbeitung der von dem reinen 2-Nitro-4-hydroxylaminotoluol anfallenden Mutterlaugen lohnt im allgemeinen nicht und führt nur zu mehr oder weniger stark durch Dinitroazoxytoluol oder andere Verbindungen verunreinigten Präparaten.

---

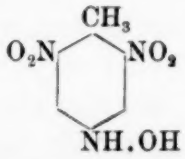
[1]) Vgl. Anm. 5 u. 7, S. 161.

[2]) Ber. 15, 3017 (1882).

2-Nitro-4-hydroxylaminoanisol, 

Die Reduktion von 2,4-Dinitroanisol mit Zinkstaub und Chlorcalcium in Gegenwart von Essigsäure lieferte ebenso wie die elektrochemische Reduktion[1]) nur mäßige Ausbeuten an reinem 2-Nitro-4-hydroxylaminoanisol.

Die Lösung von 10 g 2,4-Dinitroanisol und 2 g Chlorcalcium in 70 ccm reinem Alkohol und 40—45 Tropfen Eisessig wurde in der beim m-Nitro-β-phenylhydroxylamin angegebenen Weise reduziert. Das vom Zinkoxydschlamm abgesaugte Filtrat sah dunkelrot bis braun aus und bildete beim Erkalten Ausscheidungen, die abfiltriert wurden. Die Flüssigkeit wurde auf dem Wasserbade im Vakuum so weit vom Alkohol befreit, daß sie sich eben trübte. Der Rückstand schied beim Abkühlen mit Eis eine schmierige Masse aus, von der abgegossen wurde. Die abgegossene Flüssigkeit schied auf langsamen Zusatz von kleinen Eisstückchen abermals einen schmierigen Niederschlag aus, der wiederum abgetrennt wurde. Aus der so erhaltenen Flüssigkeit fielen schließlich beim vorsichtigen Versetzen mit Eis und Wasser rotbraune Flocken von rohem 2-Nitro-4-hydroxylaminoanisol aus, die nach dem Absaugen auf Ton abgepreßt und aus Benzol umkrystallisiert wurden. Das so erhaltene 2-Nitro-4-hydroxylaminoanisol zeigte den von Brand und Eisenmenger[1]) angegebenen Schmelzpunkt 129°.

2,6-Dinitro-4-hydroxylaminotoluol, 

2,4,6-Trinitrotoluol wurde in der oben angegebenen Weise reduziert und die erhaltene Lösung so wie beim 2-Nitro-4-hydroxylaminoanisol aufgearbeitet. Es wurde in mäßiger Ausbeute 2,6-Dinitro-4-hydroxylaminotoluol erhalten, das nach dem Umkrystallisieren aus Benzol gemäß den Angaben von Cohen und Dakin[2]) und von Brand und Eisenmenger[1]) bei 143—144° schmolz.

[1]) Vgl. Anm. 7, S. 161. [2]) Vgl. Anm. 6 S. 161.

Ersatz der Essigsäure durch andere Säuren

Die Reduktion und Aufarbeitung der Reduktionsflüssigkeiten erfolgen in gleicher Weise wie bei der Herstellung von m-Nitro-β-phenylhydroxylamin mit Chlorcalcium, Zinkstaub und Essigsäure.

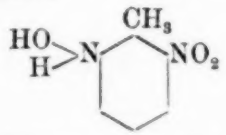
Die Reduktionsflüssigkeit bestand aus 10 g m-Dinitrobenzol, 2 g Chlorcalcium, 70 ccm Alkohol und 30 ccm Wasser. Die ihr zugesetzte Art und Menge Säure sind in der folgenden Tabelle angegeben, ebenso die erhaltenen Ausbeuten an rohem m-Nitro-β-phenylhydroxylamin und dessen Gehalt in %.

Art und Menge der Säure	Ausbeute an rohem m-Nitro-β-phenyl-hydroxylamin	Gehalt in %
Oxalsäure[1]), 1,25 g = 0,01 Mol. .	7,3 u. 7,3 g	84,5 u. 86,4
Kaliumbioxalat[1]), 2 g = 0,01 Mol.	6,3 u. 7,7 g	89,5 u. 73
Milchsäure, 2 g = 0,02 Mol. . . .	8,1 u. 6,9 g	80,9 u. 82,5
Weinsäure, 1,5 g = 0,01 Mol. . .	7,8 u. 7,6 g	80,7 u. 70,7
Schwefelsäure[2]), 1 g = 0,01 Mol. .	8,1 g	79,3
Kaliumbisulfat[2]), 3 g = 0,02 Mol. .	8,4 u. 8 g	73,4 u. 75,6
Salzsäure, 2 ccm = 0,02 Mol. . .	8,2 g	80,8

Versuche mit Zinkstaub und Salmiak

a) Ohne Essigsäurezusatz

2-Nitro-6-hydroxylaminotoluol,

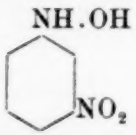


Eine Lösung von 10 g 2,6-Dinitrotoluol und 2 g Salmiak in 70 ccm reinem Alkohol und 30 ccm Wasser wurde auf dem Wasserbade zum Sieden erhitzt und unter dauerndem und kräftigem Rühren nach und nach innerhalb von 30 Minuten mit 12 g Zinkstaub versetzt. Der Geruch von Ammoniak war an dem Zinkstaubeinfüllrohr deutlich wahrnehmbar und Lackmuspapier wurde hier blau gefärbt. Die Flüssigkeit wurde in

[1]) Bei der Reduktion wurde auf den ausgeschiedenen oxalsauren Kalk keine Rücksicht genommen.

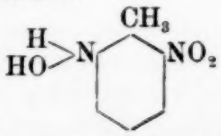
[2]) Auf das ausgeschiedene Calciumsulfat wurde bei der Reduktion Rücksicht nicht genommen.

der oben beim m-Nitrophenylhydroxylamin (S. 171) beschriebenen Weise aufgearbeitet. Erhalten wurden 7,7 g rohes und 5,4 g reines 2-Nitro-6-hydroxylaminotoluol vom Schmp. 121°.

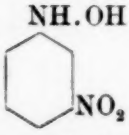
m-Nitro-β-phenylhydroxylamin, 

10 g m-Dinitrobenzol wurden in derselben Weise reduziert wie das 2,6-Dinitrotoluol. Auch hier ging deutlich Ammoniak aus der Reduktionsflüssigkeit weg. Es wurde ein wenig gut aussehendes rohes m-Nitrophenylhydroxylamin erhalten, das nicht in reine, krystallisierte Form überzuführen war.

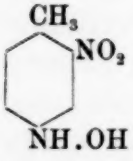
b) Mit Zusatz von Essigsäure

2-Nitro-6-hydroxylaminotoluol, 

Angewandt wurde eine Lösung von 10 g 2,6-Dinitrotoluol, 2 g Salmiak, 40 Tropfen Eisessig in 70 ccm Alkohol und 30 ccm Wasser. Die Reduktion und Aufarbeitung erfolgte in der üblichen Weise. Es wurde 2-Nitro-6-hydroxylaminotoluol vom Schmp. 121° erhalten.

m-Nitro-β-phenylhydroxylamin, 

Angewandt wurde eine Lösung von 10 g m-Dinitrobenzol, 2 g Salmiak, 40 Tropfen Eisessig in 70 ccm Alkohol und 30 ccm Wasser. Die Reduktion und Aufarbeitung erfolgte in üblicher Weise. Erhalten wurden 2,4 g m-Nitrophenylhydroxylamin vom Schmp. 118° und 2,7 g vom Schmp. 115—116° (zusammen 5,1 g).

2-Nitro-4-hydroxylaminotoluol, 

Eine Lösung von 10 g 2,4-Dinitrotoluol, 2 g Salmiak, 50 Tropfen Eisessig in 70 ccm Alkohol und 30 ccm Wasser lieferte 8,1 g rohes und 3,5 g reines 2-Nitro-4-hydroxylaminotoluol vom Schmp. 108—109°.

Chlorierung des Naphthalins in Benzollösung

Von

J. Traubenberg und **E. Wasserman**

(Eingegangen am 17. August 1928)

Bis zur letzten Zeit ist es nicht gelungen, durch Chlorierung von Naphthalin technisch befriedigende Ausbeute an α-Chlornaphthalin zu bekommen. Dadurch erklärt es sich wahrscheinlich, daß α-Chlornaphthalin keine technische Verwendung in der Fabrikation der Zwischenprodukte für Farbstoffindustrie gefunden hat.

In der neulich veröffentlichten Arbeit von Ferrero und Wunenburger[1]) ist ein Verfahren beschrieben, demnach man beim Chlorieren von Naphthalindämpfen gute Ausbeute an α-Chlornaphthalin bekommen kann. Noch vor Erscheinen dieses Artikels haben wir das Chlorieren des Naphthalins in organischen Lösungsmitteln untersucht. Die Verwendung eines Lösungsmittels (CCl_4) beim Chlorieren des Naphthalins zur Darstellung von 1,4- und 1,5-Dichlornaphthalin wurde im D.R.P. 234912 beschrieben. Wir haben als Lösungsmittel Benzol und als Katalysator Eisenspäne verwendet und gute Ausbeute an α-Chlornaphthalin erreicht. Dabei verwendeten wir viel weniger Benzol, als es für das vollkommene Lösen in der Kälte erforderlich ist.

Z. B. auf 130 g Naphthalin nahmen wir 250 ccm Benzol und leiteten Chlor beim Abkühlen mit Wasser in die erhaltene Suspension. Das im Benzol suspendierte Naphthalin geht

[1]) Helv. Chim. Acta XI, 3, S. 416.

beim Chlorieren bald in Lösung. Das Chlorieren dauerte zwei Stunden, darauf wurde die Flüssigkeit von den Eisenspänen abgetrennt, mit Soda behandelt und der Destillation unterworfen. Es wurden dabei 139 g α-Chlornaphthalin erhalten; Sdp. 258—266°; dies entspricht 85 % der Theorie. Zieht man aber das unverändert gebliebene Naphthalin ab, so erhöht sich die Ausbeute bis zu mehr als 90 %. Das Benzol chloriert sich unter diesen Bedingungen so gut wie gar nicht und läßt sich fast vollständig zurückgewinnen.

Labor. der Chem. Fabrik in Rubeschnoje (U.S.S.R.).

Mitteilung aus dem Chemischen Laboratorium der Universität Upsala, Schweden

Über einige Verbindungen von α-Glykolen mit Arsensäure und Arson-essigsäure

Von

Bertil Englund

(Eingegangen am 20. August 1928)

Im Anschluß an eine Untersuchung über die Dibrenzcatechinarson-essigsäure, über die früher [1]) berichtet wurde, habe ich das Verhalten einiger aliphatischen α-Dioxyverbindungen gegen Arsensäure und Arson-essigsäure geprüft. Es bilden sich ganz schnell Verbindungen, die als Arsen- bzw. Arsonsäureester angesehen werden können.

Diglykol-arsensäure, $HOAs(C_2H_4O_2)_2$

Arsensäure löst sich bei gelindem Erwärmen leicht in Glykol. Beim Erkalten scheiden sich große, durchsichtige Krystalle aus. Durch Umkrystallisieren aus Alkohol erhält man die Säure rein als rhombische Krystalle. Schmp. 120°. Leicht löslich in Alkohol, Aceton und Chloroform; an der Luft beständig; wird von Wasser sogleich hydrolytisch gespalten, und kann als Arsensäure mit Lauge titriert werden. Auch ihre Salze mit schwachen Basen können so bestimmt werden. Die kryoskopische Bestimmung zeigte, daß die Säure in Bromoform in Doppelmolekülen vorkommt.

0,0889 g Subst.: 16,76 ccm n/20-$KBrO_3$.
0,1606 g gaben 0,1341 g CO_2 und 0,0630 g H_2O.
0,2927 g Subst.: 25,73 ccm 0,1066-n. NaOH (Methylorange).
0,1120 g Subst. in 38,0 g Bromoform: $\Delta = 0{,}102°$.

$HOAs(C_2H_4O_2)_2$ (212,1):

Ber.	As 35,35,	C 22,7,	H 4,3 %,	Äq.-Gew. 106,	Mol.-Gew. 212
Gef.	As 35,33,	C 22,8,	H 4,4 „,	„ 106,	„ 405

[1]) Englund, Ber. 59, 2669 (1926).

Das Pyridinsalz erhält man durch Lösen der Säure in Pyridin. Die Krystalle werden mit Äther schnell gewaschen und sofort analysiert. An der Luft zerfließlich.

0,3094 g Subst.: 39,83 ccm n/20-$KBrO_3$.

0,2530 g Subst.: 25,00 ccm 0,0988-n. HCl, 15,40 ccm 0,1066-n. NaOH.[1])

C_5H_5N, $HOAs(C_2H_4O_2)_2$, H_2O (309,1):

Ber. As 24,25, C_5H_5N 25,6 %

Gef. As 24,16, C_5H_5N 25,2 „

Ein Brucinsalz habe ich aus Methylalkohol erhalten.

0,1692 g Subst.: 10,67 ccm n/20-$KBrO_3$.

$C_{23}H_{26}N_2O_4$, $HOAs(C_2H_4O_2)_2$, CH_3OH (636):

Ber. As 11,79. Gef. As 11,82 %.

Es ist mir nicht gelungen, die der Tribrenzcatechin-arsensäure entsprechende Glykolverbindung rein darzustellen. 0,1 Mol. Arsensäure (H_3AsO_4) löst sich beim Erwärmen in 0,3 Molen Glykol. Beim Erkalten erstarrt die ganze Masse und wird trocken. Umkrystallisieren aus verschiedenen Lösungsmitteln ergab jedoch Produkte, deren Zusammensetzung zwischen Di- und Tri-Glykolverbindung lagen. Salze der Triglykol-arsensäure entstehen aus Lösungen ihrer Komponenten, wenn man Glykol im Überschuß verwendet.

Anilinsalz aus C_2H_5OH. Krystallisiert gut. An der Luft beständig.

0,1711 g Subst.: 19,43 ccm n/20-$KBrO_3$.

$C_6H_5NH_2$, $HAs(C_2H_4O_2)_3$ (349,4):

Ber. As 21,45. Gef. As 21,28 %.

Pyridinsalz aus Pyridin. Hygroskopisch.

0,2300 g mit Äther gew. Subst.: 27,51 ccm n/20-$KBrO_3$.

0,2044 g Subst.: 25,00 ccm 0,0988-n. HCl, 17,45 ccm 0,1066-n. NaOH.

Pyridinsalz aus C_2H_5OH umkrystallisiert.

0,2458 g Subst.: 29,45 ccm n/20-$KBrO_3$.

C_5H_5N, $HAs(C_2H_4O_2)_3$ (335,4):

Ber. As 22,35 C_5H_5N 23,6 %

Gef. As 22,41, 22,45, C_5H_5N 23,0 „

[1]) Die Pyridinbestimmung wurde folgendermaßen ausgeführt. 0,2 g bis 0,4 g Subst. wurden in einem Kjeldahlkolben mit 50 ccm 30 prozent. KOH versetzt, die Mischung 15 Min. destilliert, das Destillat in 25 ccm n/10-HCl aufgefangen und mit Lauge zurücktitriert; Indicator: Methylorange.

Brucinsalz aus Methanol.

0,2612 g lufttrockene Subst.: 15,25 ccm n/20-$KBrO_3$.

$C_{23}H_{26}N_2O_4$, $HAs(C_2H_4O_2)_2$, CH_3OH (682):
Ber. As 10,99. Gef. As 10,94 %.

Brucinsalz aus C_2H_5OH.

0,1500 g lufttrockene Subst.: 8,60 ccm n/20-$KBrO_3$.

Eine Acetonlösung der Säure wurde mit einer Alkohollösung der Base in äquivalenter Menge versetzt. Fällung nach 1 Min.

0,1230 g Subst.: 7,03 ccm n/20-$KBrO_3$.

$C_{23}H_{26}N_2O_4$, $HAs(C_2H_4O_2)_2$, C_2H_5OH (696):
Ber. As 10,77. Gef. As 10,74, 10,71 %.

Es ist zu bemerken, daß die Anilin- und Pyridinsalze im Gegensatz zu den entsprechenden Brenzcatechinverbindungen keine Solvatmoleküle enthalten.[1])

Diglykol-arson-essigsäure, $HOOC.CH_2.As(C_2H_4O_2)_2$

6 g Arson-essigsäure wurden in 8 g Glykol und 5 g Methylalkohol unter gelindem Erwärmen gelöst. Beim Kühlen mit Eiswasser und Reiben erhielt ich 5,5 g Diglykolverbindung; monokline Krystalle von rhombischem Habitus. Ausbeute 60%. Aus der Mutterlauge kann man durch Extraktion mit Chloroform noch einige Gramme erhalten. Schmilzt bei 142° und erstarrt wieder krystallinisch. Löslich in Alkohol, Aceton und Chloroform. Wird von Wasser sofort hydrolysiert und kann wie Arson-essigsäure als zweibasisch mit Bromthymolblau als Indicator titriert werden.

0,1114 g Subst.: 17,54 ccm n/20-$KBrO_3$.
0,1707 g gaben 0,1770 g CO_2 und 0,0690 g H_2O.
0,1372 g Subst.: 9,97 ccm 0,1066-n. NaOH.
0,1041 g Subst. in 38,46 g Bromoform: $\Delta = 0{,}077°$.

$HOOC.CH_2.As(C_2H_4O_2)_2$ (254,1):

Ber.	As 29,50,	C 28,4,	H 4,4 %,	Äq.-Gew. 127,		Mol.-Gew. 254
Gef.	As 29,55,	C 28,3,	H 4,5 „,	„	129,	„	494

Brucinsalz aus Methanol. Schöne aber kleine Krystalle, bilden sich in einer Nacht aus einer Lösung von Base und Säure in äquivalenten Mengen.

0,0725 g Subst.: 4,44 ccm n/20-$KBrO_3$.

$C_{23}H_{26}N_2O_4$, $HOOC.CH_2.As(C_2H_4O_2)_2$ (648):
Ber. As 11,55. Gef. As 11,45 %.

---

[1]) Vgl. Reihlen, Z. f. anorg. u. allgem. Chem. **144**, 218 (1925); Rosenheim, Ber. 58, 2000 (1925).

Arson-essigsäure löst sich sehr leicht in warmem Glykol und aus der Lösung krystallisiert die oben beschriebene Diglykolverbindung. Wenn aber die Lösung einige Minuten bei etwa 100° gehalten wird, erhält man beim Abkühlen keine Krystalle. Das Umkrystallisieren der Verbindung aus Alkohol gelingt auch nicht, wenn die Lösung eine Weile erwärmt worden ist. Durch Ausschütteln der Glykollösung mit Chloroform und Verdunsten desselben habe ich eine sehr viscose Lösung erhalten, in der kleine, harte Krystalle sehr langsam entstanden. Ich habe bei zwei Versuchen geringe Mengen dieser Substanz isolieren können. Schmilzt bei 130° unter Gasentwicklung. Leicht löslich in Wasser, wird wahrscheinlich nicht zu freier Arson-essigsäure hydrolysiert.

0,0553 g Subst.: 8,26 ccm n/20-$KBrO_3$.

$C_2H_4O_2[OCCH_2As(C_2H_4O_2)_2]_2$ (534):
Ber. As 28,06. Gef. As 27,99 %.

Bei längerer Einwirkung und mäßig erhöhter Temperatur scheint also die Carboxylgruppe der Arson-essigsäure von Glykol esterifiziert zu werden, wobei mehrere Typen von Estern zu erwarten sind. Die hier erwähnte ist die vollständig alkylierte mit $2^1/_2$ Mole Glykol pro 1 Mol Säure.

Die Untersuchung über die Bildung und Hydrolyse dieser und anderer Arson-essigsäureester wird fortgesetzt.

Erhitzt man die Lösung von Arson-essigsäure in Glykol über 130°, so entweicht CO_2, bisweilen stürmisch. Durch vorsichtige Vakuumdestillation der zurückbleibenden Lösung erhält man den Diglykolester der Methylarsonsäure ($CH_3AsO(OH)_2$) als farbloses Öl, das bei 15 mm und 135—136° übergeht und in der Vorlage in glitzernden Schuppen erstarrt. An der Luft riecht die Verbindung kakodylartig, wird von Wasser sofort gespalten und ist aus Chloroform nicht ohne partielle Zersetzung umkrystallisierbar.

0,0900 g abgepreßte Subst.: 5,26 ccm 0,0808-n. NaOH (mit Phenolrot als Indicator), 16,59 ccm n/20-$KBrO_3$.

$CH_3As(C_2H_4O_2)_2$ (210):
Ber. Äq.-Gew. 210, As 35,7 %
Gef. „ 212, As 34,7 „

Aus einer Mischung von 7 g Arson-essigsäure und 5 g Glykol, 10 Minuten bei 140° gehalten, erhielt ich durch Fällen

mit Bleizuckerlösung 10 g Bleisalz der Methylarsonsäure, CH_3AsO_3Pb, H_2O. Ausbeute 70%.

Dipinakon-arsensäure, $HOAs[C_2(CH_3)_4O_2]_2$

4,5 g Pinakon und 3 g Arsensäure wurden in 30 ccm Aceton gelöst. Beim freien Verdunsten des Acetons entstanden lange Krystalle der Verbindung, die durch Umkrystallisieren aus wenig Aceton rein zu erhalten sind. Schmp. 131°. In Eiswasser ist die Säure unzersetzt löslich und kann mit Phenolphthalein (3 Tropfen 1‰-Lösung) als Indicator titriert werden. Die Hydrolyse geschieht mit meßbarer Geschwindigkeit und ist bei Zimmertemperatur in einer Stunde vollkommen. Durch Erhitzen oder Zusatz von Mineralsäuren wird der hydrolytische Zerfall sehr beschleunigt.

0,1214 g Subst.: 14,95 ccm n/20-$KBrO_3$.
0,1550 g gaben 0,2527 g CO_2 und 0,1070 g H_2O.
0,1607 g Subst. in Eiswasser gelöst: 6,22 ccm 0,0808-n. NaOH.
0,1610 g Subst. 7 Min. in Wasser zum Sieden erhitzt: 12,48 ccm NaOH.

$HOAs(C_6H_{12}O_2)_2$ (324,2):

Ber.	As 23,12,	C 44,4,	H 7,8%,	Äq.-Gew.	324 bzw. 162
Gef.	As 23,08,	C 44,5,	H 7,7 „,	„	320 „ 163

Das Pyridinsalz krystallisiert gut aus Alkohol.
0,1361 g Subst.: 13,48 ccm n/20-$KBrO_3$.

C_5H_5N, $HOAs(C_6H_{12}O_2)_2$ (403):
Ber. As 18,60. Gef. As 18,56%.

Dipinakon-arson-essigsäure, $HOOC.CH_2.As[C_2(CH_3)_4O_2]_2$

Diese Säure krystallisiert aus den alkoholischen Lösungen ihrer Komponenten; schmilzt bei 188° unter Zersetzung. Wird wie die Glykolverbindung von Wasser schnell gespalten.

0,1328 g Subst.: 14,45 ccm n/20-$KBrO_3$.
0,1591 g gaben 0,2689 g CO_2 und 0,1058 g H_2O.
0,2484 g Subst.: 12,44 ccm 0,1066-n. NaOH.

$HOCO.CH_2.As(C_6H_{12}O_2)_2$ (366,3):

Ber.	As 20,46,	C 45,9,	H 7,4%,	Äq.-Gew.	183
Gef.	As 20,39,	C 46,1,	H 7,4 „,	„	187

d-Weinsäure-arson-essigsäure, $HOOC.CH_2.AsO(CHO.COOH)_2$

Wenn man eine Lösung von d-Weinsäure in Eisessig mit einer Lösung von Arson-essigsäure in Eisessig vermischt und

zum Sieden erhitzt, entsteht nach einigen Minuten ein krystallinischer Niederschlag. Monoklin-sphenoidisch. Schmilzt nicht, sondern verkohlt über 250°. Wird von Wasser zersetzt.

0,0801 g über Kali getr. Subst.: 10,72 ccm n/20-$KBrO_3$.
0,1463 g gaben 0,1331 g CO_2 und 0,0316 g H_2O.

$HOOC.CH_2.AsO.C_4H_4O_6$ (298,1):

Ber. As 25,15, C 24,2, H 2,4 %
Gef. As 25,08, C 24,8, H 2,4 „

Meso-weinsäure gibt unter denselben Bedingungen keine Verbindung.

Upsala, Universitätslaboratorium, Juni 1928.

Mitteilung aus dem Institut für organische Chemie der Technischen Hochschule Wien
Vorstand: Prof. Dr. Friedrich Böck

Präparatives zur Nitrierung des Phenols

Von

Karl Beaucourt und **Eckhard Hämmerle**

(Eingegangen am 10. September 1928)

Bezüglich der Mononitrierung des Phenols mit Salpetersäure findet man in der Literatur die Ansicht vertreten, daß die Konzentration der Säure von wesentlichem Einfluß auf den glatten Verlauf derselben sei. Dementsprechend und wohl auch im Hinblick auf die leichtere Nitrierbarkeit des Phenols wird nach den gebräuchlichsten Darstellungsvorschriften für o- und p-Nitrophenol die Nitrierung mit verdünnter Salpetersäure vorgenommen und — entgegen den älteren Angaben[1]), nach denen Phenol mit verdünnter Salpetersäure der Destillation unterworfen wurde — durch Einhaltung einer bestimmten Temperatur die Bildung höher nitrierter Produkte hintangehalten.

So empfiehlt Henle[2]), Phenol in Salpetersäure vom spez. Gew. 1,11 allmählich eintropfen und nachher das Reaktionsgemisch unter öfterem Umschütteln mehrere Stunden in kaltem Wasser stehen zu lassen. Die bestenfalls dabei zu erzielende Ausbeute beträgt an o- bzw. p-Nitrophenol je 27 % der Theorie, also zusammen 54 % der Theorie. Nach Ullmann[3]) wird

---

[1]) Hofmann, Ann. Chem. **103**, 347; Fritzsche, Ann. Chem. 110, 150.

[2]) Anleitung für das organ.-chem. Praktikum, Leipzig 1927, S. 39.

[3]) F. Ullmann, Organisch-chemisches Praktikum, Leipzig 1908, S. 185; vgl. auch L. Gattermann, Die Praxis des organischen Chemikers, 19. Aufl., Berlin 1925, S. 219 und E. Fierz-David, Grundlegende Operationen der Farbenchemie, 3. Aufl., Berlin 1924, S. 82.

Phenol, gelöst in etwas Eisessig, langsam in ein Gemisch von Natriumnitrat und mäßig verdünnter Schwefelsäure bei 30—35° C unter Rühren eingebracht. Man bekommt so 66% der Theorie an Mononitrophenolen (31% o- und 35% p-Nitrophenol). R. S. Hart[1]) bedient sich in seiner Vorschrift des gleichen Ansatzes (Phenol in 10% seines Gewichtes Alkohol gelöst) und betont, daß tüchtiges Rühren während der Nitrierung, sowie ein entsprechend langsames Zutropfen der Phenollösung zur Nitriermischung von Bedeutung für den Verlauf der Nitrierung sind; namentlich die Bildung von öligen und teerigen Nebenprodukten wird dadurch ausgeschaltet. Die Temperatur — als die zweckmäßigste wurde 25° C gefunden — ist nach ihm von geringerem Einfluß auf die Ausbeute. Die nach dieser Vorschrift zu erreichende Ausbeute beträgt 58% der Theorie (40,5% o- und 17,5% p-Derivat).

Im Gegensatz zu den bisher angeführten Nitrierungsvorschriften, die sich der freien Salpetersäure oder eines Gemisches von Nitrat und Schwefelsäure bedienen, steht die Angabe F. Arnalls[2]), daß die Nitrierung mit Salpetersäure in Eisessiglösung (auch andere organische Lösungsmittel wirken in ähnlicher Weise) quantitativ verläuft. Die Bestimmung der Mengen der drei Nitrophenole wurde durch Titration mit Titantrichlorid und Anwendung der Thermoanalyse, die Trennung mittels Wasserdampfdestillation vorgenommen. Eine präparative Aufarbeitung und Isolierung der drei Isomeren wurde nicht durchgeführt.

Von uns angestellte Versuche, diese so einladende Methode auf ihre präparative Brauchbarkeit zu prüfen, ergaben, daß höchstens 50% der Theorie an Mononitrophenolen faßbar sind und dies nur mit umständlichen Methoden. Störend für die Aufarbeitung sind die beträchtlichen Mengen Eisessig. Beim Eingießen des Reaktionsgemisches in Eiswasser unter Rühren fällt zwar der größte Teil des o- und etwas p-Derivat aus. Der Rest kann nur durch Ätherextraktion nach erfolgter Abstumpfung der Essigsäure gewonnen werden, benötigt aber infolge der bedeutenden Löslichkeit des p-Nitrophenols in Natrium-

[1]) Am. Soc. **32**, 1105; Chem. Zentralbl. **1910**, II, 1291.
[2]) Soc. **125**, 811.

acetatlösung viel Äther und Zeit. Der Umweg über eine Ätherextraktion ist nicht zu vermeiden, da sich das p-Isomere aus einer essigsauren, konzentrierten wäßrigen Natriumacetatlösung, erhalten durch Versetzen des Nitriergemisches mit konzentrierter Natronlauge bis fast zum Neutralisationspunkt und Abtrennung des o-Derivats mittels Wasserdampfdestillation, nicht in krystallisierter Form abscheiden läßt.

Die Nitrierung des Phenols in Eisessiglösung kommt also für eine präparative Darstellung der Mononitroderivate, auch unter der Voraussetzung, daß sie mit den berechneten Mengen Phenol und Salpetersäure (Arnall) quantitativ verläuft, kaum in Betracht, da die Aufarbeitung des Nitrierungsgemisches umständlich und zeitraubend und die Isolierung der Reaktionsprodukte nur bis zu einem gewissen Grade möglich ist. Übrigens konnten wir nach der Wasserdampfdestillation im Kolben neben p-Nitrophenol eine geringe Menge Harz feststellen.

Von anderen in Vorschlag gebrachten Nitrierungsverfahren für Phenol, die bessere Ausbeuten als bei Anwendung von Salpetersäure zu erzielen gestatten, seien erwähnt: 1. die Nitrierung mit Stickstoffdioxyd nach Wieland[1]) mit einer Ausbeute von 85% der Theorie, 2. mit Benzoylnitrat nach F. Francis[2]) und 3. mit Acetylnitrat nach Pictet und Khotinsky[3]), die beiden letzteren mit einer „theoretischen oder fast theoretischen" Ausbeute. Diese Methoden sind aber etwas umständlich, da die Darstellung der Nitrierungsmittel entsprechender Vorbereitung bedarf. So wichtig diese Nitrierverfahren für spezielle Fälle sind, scheinen sie uns im Falle des Phenols durch einfachere ersetzbar zu sein.

Wir haben durch Nitrierung des Phenols mit Salpetersäure der Dichte 1,35 befriedigende Ausbeuten erzielen können. Auch Salpetersäure der Dichte 1,42 gibt bei Einhaltung einer entsprechend niedrigen Temperatur nur Mononitrophenole.

Phenol, durch Wasser, Eisessig oder Alkohol verflüssigt, wird in Salpetersäure d = 1,35, die sich in einem zylindrischen, nicht zu dickwandigen Gefäß (Becherglas) befindet, unter Rühren

[1]) Ber. **54**, 1776 (1921).
[2]) Ber. **39**, 3798 (1906).
[3]) Ber. **40**, 1163 (1907).

eingetropft, wobei die Geschwindigkeit anfangs einen Tropfen, später 2 Tropfen pro Sekunde betragen soll. Auf kräftiges Rühren ist besonders zu achten, da dadurch die Harzbildung auf ein äußerst geringes Maß eingeschränkt wird. Der Rührer soll den Querschnitt des Gefäßes fast ganz erfüllen, so daß es zu einem energischen Anschleudern des Nitrierungsgemisches an die Gefäßwand kommt. Das Nitriergefäß wird von einem zweiten Gefäß umgeben, welches von Kühlwasser durchflossen, bzw. mit Eiswasser gefüllt wird. Sobald die Nitriersäure auf 8—9° C abgekühlt ist, kann mit dem Zutropfen des Phenols begonnen werden. Die ersten Tropfen bewirken Gelbfärbung, die rasch in Granatrot übergeht. Alsbald trübt sich das Nitriergemisch infolge Bildung einer Emulsion von entstandenen öligen Nitrierungsprodukten, gleichzeitig entwickeln sich reichlich Stickoxyde. Die Temperatur steigt dabei für gewöhnlich nicht über 12° C. Nach 10—20 Minuten beginnt die Ausscheidung von festen, gelb gefärbten Nitrierungsprodukten in feinkörniger Form. Man kann nun die Zutropfgeschwindigkeit des Phenols langsam steigern, da die Einwirkung sich gemäßigt hat, kenntlich am Sinken der Temperatur auf 10° C. Da das Ausfallen der Nitrierungsprodukte, außer von einer bestimmten Konzentration derselben, von der Temperatur abhängt (etwa 10° C), hat man in der Beobachtung der Beschaffenheit des Niederschlages ein gutes Kriterium für die Erkennung der geeigneten Eintropfgeschwindigkeit: ist diese nämlich zu groß, so findet Erhöhung der Temperatur des Nitriergemisches statt, was sich in einem teilweisen Schmelzen des Niederschlages äußert und sehr schön am Auftreten von ölartigen Tröpfchen in der Niveauhöhe des Nitriergemisches zu sehen ist. Man kann nun, entsprechend dieser Erscheinung das Zutropfen des Phenols mäßigen, oder für kurze Zeit ganz einstellen. Wurde die Zutropfgeschwindigkeit des Phenols zu rasch gesteigert und eventuell der Moment des beginnenden Schmelzens des Niederschlages ohne Gegenmaßnahme verstreichen gelassen, so finden sich im Nitriergefäße zwei Schichten, unten eine ölige, dunkelbraunrote, die Nitrierungsprodukte darstellend, und darüber die Nitriersäure. Es gelingt aber auch in diesem Falle, das Öl noch zum Erstarren zu bringen, erfordert aber gute Außenkühlung (+7° C). Man stellt den Zufluß des Phenols ab und

rührt bis zum Festwerden des Öls weiter, um nachher die Nitrierung fortzusetzen. Die Nitrophenole fallen dann aber meistens nicht mehr in feinkörniger Form, sondern in hanfkorngroßen, abgeplatteten Körnern von dunkelrotbrauner Farbe aus. Nach beendigtem Eintragen des Phenols beträgt die Temperatur des Nitriergemisches etwa 9° C, Temperatur des Kühlmittels 7° C vorausgesetzt.

Nach dem Eintragen des Phenols, was bei Anwendung von 50 g 1—1 1/2 Stunde dauert, wird unter Kühlung (7—8° C) noch 1/2 Stunde weitergerührt. Nachher bringt man das Nitriergefäß in eine Kältemischung und beläßt es darin bei −10° bis −15° C 1/2 Stunde. Das Gemenge von o- und p-Nitrophenol wird nun bei 0° oder Temperaturen unter 0° abgesaugt (Eistrichter; im Winter genügt auch Kühlung der Nutsche durch fließendes Wasser). Die Anwendung niedrigerer Temperaturen ist nötig, weil das Gemenge der Nitrierungsprodukte bei Raumtemperatur bald zu schmelzen beginnt und sich dann als Öl teilweise in der Abfallsäure finden würde. Der Nutscheninhalt wird trocken gesaugt und dann gleich in den Kolben gebracht, in dem er der Wasserdampfdestillation zwecks Abtrennung des o-Nitrophenols unterworfen werden soll. Die an Rührer und Nitriergefäß noch anhaftenden, teilweise schon geschmolzenen geringen Mengen der Nitrierungsprodukte werden mit Wasser gleichfalls in den Destillierkolben gespült. Früher hatten wir den Nutscheninhalt zwecks Entfernung der Salpetersäure noch mit Eiswasser gewaschen. Es zeigte sich jedoch, daß die geringe diesem noch anhaftende Menge Salpetersäure bei der Wasserdampfdestillation keinen Schaden ausübt, so daß es ruhig wegbleiben kann; übrigens bringt das Waschen immer einen kleinen Verlust, namentlich an p-Nitrophenol mit sich.

Durch die nach der hier angeführten Methode ermöglichte Trennung der Nitrierungsprodukte von der noch überschüssige Salpetersäure enthaltenden „Abfallsäure“ durch einfaches Absaugen[1]) wird das zeitraubende Waschen des Öls und Absitzenlassen, wie es bisher üblich war, umgangen.

Die granatrot gefärbte Abfallsäure hält noch etwas Nitrophenole, namentlich das p-Isomere, in Lösung. Beim Stehen

[1]) Vgl. Ullmann, a. a. O.

derselben findet langsam weitere Nitrierung statt. Die Flüssigkeit erwärmt sich nach und nach unter Entwicklung nitroser Gase und beim Erkalten scheidet sich 2,4-Dinitrophenol in Form gelber Kristalle aus, während sich die Flüssigkeit in der Farbe bedeutend aufgehellt hat und sodann schwach rötlichgelb gefärbt erscheint. Diesen Prozeß kann man durch Erhitzen am Wasserbad bis zum Aufkochen beschleunigen; einmal in Gang geht die Reaktion von selbst weiter. Nach Abfiltrieren des Dinitrophenols und Einengen der Mutterlauge lassen sich durch fraktionierte Kristallisation noch weitere Mengen Dinitrophenol abscheiden. Dann folgen Kristallisationen von Oxalsäure, die ersten reichlich, die folgenden nur mehr spurenweise mit Dinitrophenol verunreinigt.

Die Aufarbeitung des Kolbenrückstandes nach der Wasserdampfdestillation auf p-Nitrophenol haben wir nach den Angaben von Fierz-David[1]) durch Auskochen mit verdünnter Salzsäure vorgenommen, weil die Isolierung über das Natriumsalz infolge von Verharzung tatsächlich zu Verlusten führt. Der Destillationsrückstand wird mit etwa 2 prozent. Chlorwasserstoffsäure am Wasserbad wiederholt und vollständig, eventuell unter Zusatz von Tierkohle, ausgezogen, nach kurzem Abkühlen filtriert, wobei harzige Nebenprodukte, die sich in kleinen Mengen gebildet hatten, zurückbleiben und das Filtrat unter tüchtigem Rühren durch Einstellen in fließendes Wasser abgekühlt. Wesentlich ist, daß die Abkühlung rasch erfolgt, da sonst ein Großteil des gelösten p-Nitrophenols erst ölig ausfällt und dann zu einem braunen, unansehnlichen Kristallkuchen erstarrt. Sorgt man aber für tüchtige Kühlung, so kommt es zu einem fast momentanen Ausfallen feiner, glänzender Blättchen, ähnlich der Kristallisation einer unterkühlten Lösung.

Die ersten Mutterlaugen werden zweckmäßig zur weiteren Extraktion des Rückstandes von der Wasserdampfdestillation verwendet, aus den folgenden können durch sukzessives Einengen am Wasserbade (bis auf ein Volumen von etwa 100 bis 150 ccm) noch weitere Mengen p-Nitrophenol gewonnen werden.

Das hier eingehend geschilderte Nitrierverfahren liefert aus 50 g Phenol und 80 ccm Salpetersäure der Dichte 1,35

[1]) A. a. O.

30 g o-Nitrophenol vom Schmp. 45° und 25—30 g p-Nitrophenol, Schmp. 109—110°, zusammen 55—60 g Mononitrophenole, entsprechend 75—80% der Theorie. Aus der Restsäure können nach dem Erwärmen am Wasserbade 2,5 g 2,4-Dinitrophenol, Schmp. 110—111°, isoliert werden, entsprechend 2,5% der Theorie. Man findet demnach 77—82% des Phenols in Form von Nitroderivaten wieder.

Wir haben, um einen Anhaltspunkt über den Einfiuß eines bedeutenderen Überschusses der Salpetersäure auf den Nitrierungsprozeß zu gewinnen, die Menge dieser für 50 g Phenol noch auf 100, 140 und 280 ccm erhöht. Die diesbezüglichen Versuche ergaben, daß mit steigenden Mengen Nitriersäure die Ausbeuten an o-Nitrophenol nur sehr wenig, die an p-Nitrophenol jedoch stärker abnehmen, während im selben Maße die Ausbeuten an Dinitrophenol (aus der Restsäure durch Weiternitrierung erhalten) stiegen. Diese Erscheinung hat ihren Grund in der nicht unbedeutenden Löslichkeit des p-Nitrophenols in der „Restsäure". Daraus folgt, daß neben ökonomischen Gründen auch die vorstehend geschilderte Erscheinung eine möglichst geringe Menge Nitriersäure erheischen. Unter 80 ccm kann nicht gut heruntergegangen werden, da sonst das Nitriergemisch nach dem Ausfallen der Nitrophenole infolge Flüssigkeitsmangel anfänglich fast ganz erstarrt und somit eine tüchtige Durchmischung durch das Rühren für die weitere Nitrierung nicht mehr gewährleistet ist, späterhin aber wegen dieses Umstandes und der wohl verminderten Nitriergeschwindigkeit, bedingt durch die geringere Salpetersäuremenge, ölig und schmierig wird.

Das in der Restsäure gelöste p-Nitrophenol stellt somit einen Verlust an Mononitrophenolen dar, der entweder durch Weiternitrierung zu 2,4-Dinitrophenol oder durch Ausäthern nach Verdünnung mit Wasser teilweise — im zweiten Falle aber nur unter bedeutendem Zeitverlust — wettgemacht werden kann. Orientierende Versuche ergaben, daß nach Aufbesserung der p-Nitrophenol gelöst enthaltenden Restsäure auf die Salpetersäurekonzentration der ursprünglichen Nitriersäure diese zur Nitrierung neuer Mengen von Phenol verwendet werden kann. Die Volumenverhältnisse liegen indessen nicht sehr günstig, da sich die Aufbesserung der Restsäure auch mit

der konzentriertesten Salpetersäure des Handels nur unter Vergrößerung des Volumens der Nitriersäure über 80 ccm bewerkstelligen läßt. Durch Vergrößerung der Menge des zur nächsten Nitrierung dienenden Phenols, entsprechend dem Ansatz 50 g Phenol auf 80 ccm Salpetersäure d = 1,35 in bezug auf das Volumen erhaltener, aufgebesserter Restsäure, läßt sich dieser Übelstand teilweise beheben, führt aber im weiteren Verlaufe zu einer fortschreitenden Vergrößerung des Volumens der Nitriersäure und damit der ganzen Charge, wodurch das gesteckte Ziel, Nitrierung im kontinuierlichen Betrieb, nicht oder nicht ganz erreicht wird.

Dieses Verfahren kann mit einigem Vorteil dahin abgeändert werden, daß man z. B. 50 g Phenol vorerst in 40 ccm Salpetersäure d = 1,35 eintropfen läßt und, nachdem etwa die Hälfte des Phenols zugeflossen ist, noch 30 ccm Salpetersäure d = 1,42 tropfenweise aus einem zweiten Tropftrichter zugibt, selbstverständlich unter steter Temperaturkontrolle.

Variierung der Nitrierungstemperatur bewirkt bei gleichbleibender Gesamtausbeute nur eine unbedeutende Verschiebung des Isomerenverhältnisses in dem Sinne, daß mit steigender Temperatur mehr o-Nitrophenol (über 16—20° C besteht die Möglichkeit der gleichzeitigen Bildung von Dinitrophenolen), mit fallender Temperatur jedoch mehr p-Derivat gebildet wird.

Diese Nitrierungsmethode des Phenols wurde noch mit steigenden Salpetersäurekonzentrationen verfolgt und festgestellt, daß bei Verwendung von Salpetersäure d = 1,42 (80 ccm auf 50 g Phenol) 75% des Phenols als Mononitroprodukte isoliert werden können, wobei sich das Verhältnis der Isomeren etwas nach dem p-Derivat verschiebt. Bei dieser starken Säure muß das Zutropfen des Phenols mit Vorsicht vorgenommen und die Temperatur der Nitriermischung stets kontrolliert werden, da während der ersten 40 Minuten jeder einfallende Phenoltropfen Zischen bewirkt; dementsprechend gebraucht man zum Eintragen von 50 g Phenol mindestens $1^3/_4$ Stunden.

Herrn Prof. Dr. F. Böck für Ratschläge und jedwedes Entgegenkommen aufrichtig zu danken, ist uns eine angenehme Pflicht!